

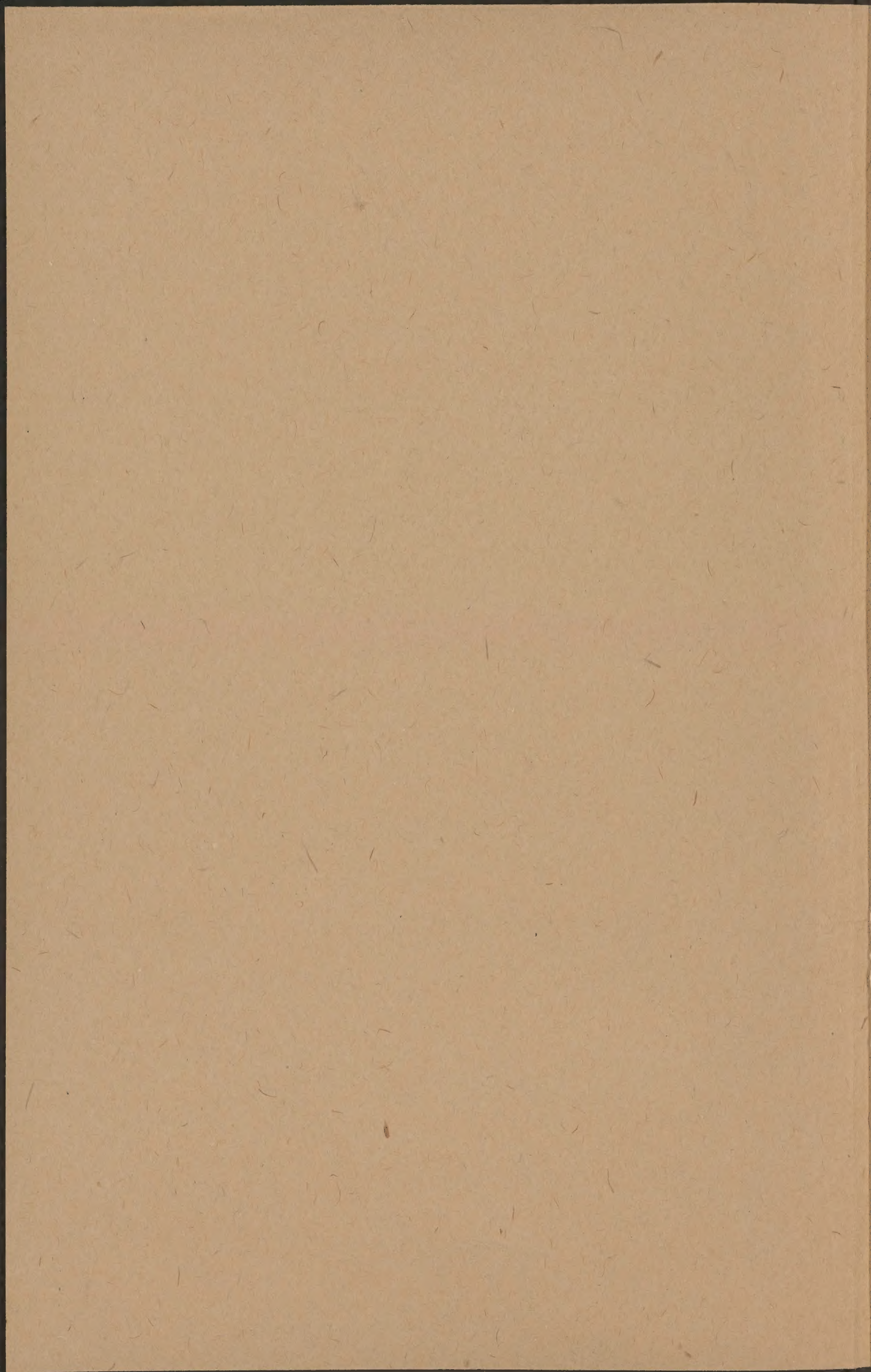
9377

IV

M. Smoluchowski

Elektrische Endosmose







Bd II VIII a

2 Figuren

Elektrische Endosmose und Strömungsströme

von

M. v. Smoluchowski

Adresse des Verf.: Prof. M. v. Smoluchowski

~~Lemberg (Österreich)~~

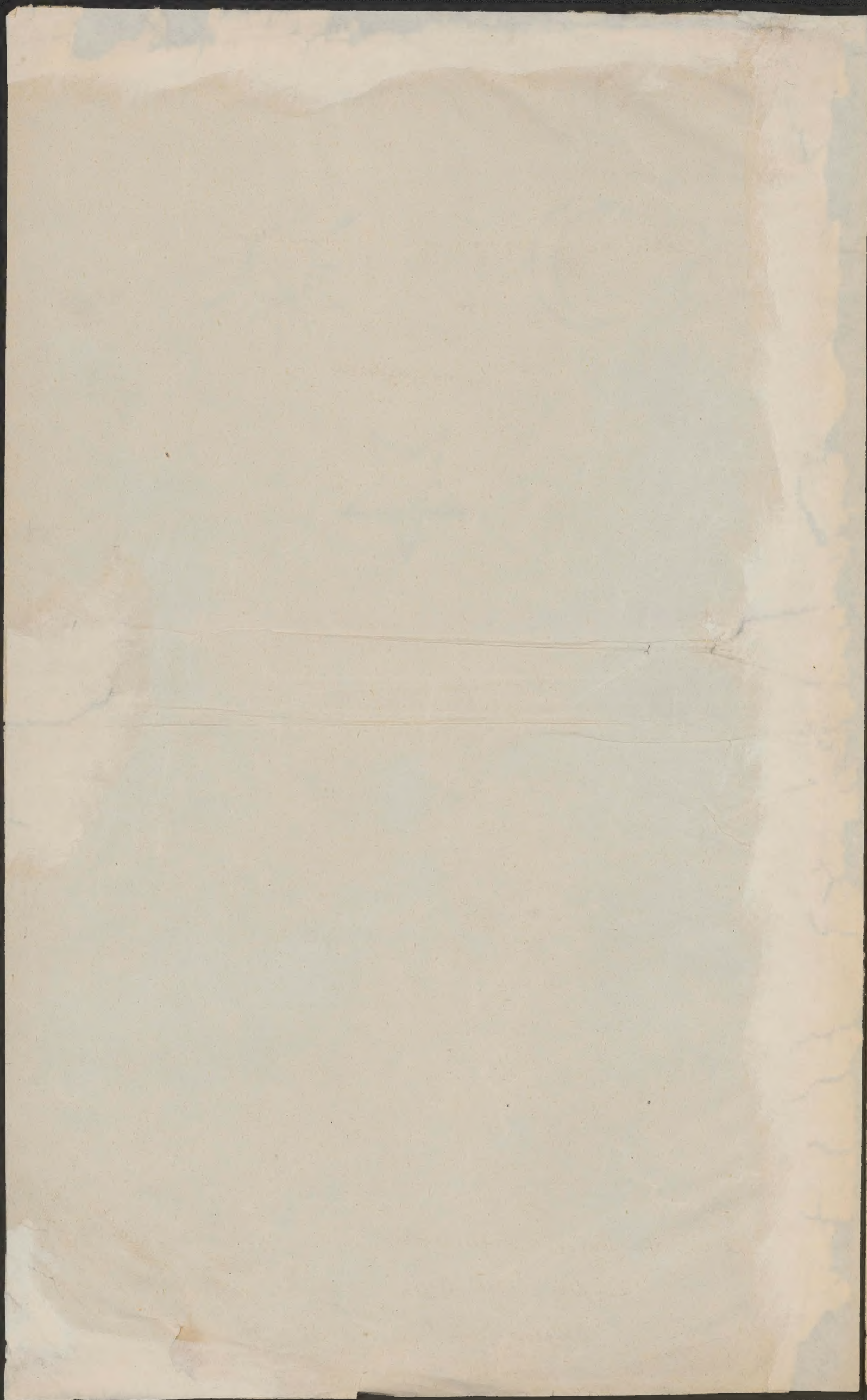
Krakau

~~Długosza-Gasse 8.~~

Golebia 13

Bitte bei Überwindung  
des Corrector um Bescheiden  
des Manuscripts!





U  
n  
E  
W  
m  
  
m  
be  
m  
ju  
m  
  
in  
—  
—  
  
in  
fith  
End  
bis  
—  
wrot  
T







§ 2)

lei

ver

kre

pro

sch

de

me

hi

be

sch

(in

M

a

o

u

w

"

in

von

1)

2)

3)



## I. Elektrische Endosmose.

§2). [Elektrosmose durch Ton-diaphragmen]. Die elektrische Endosmose beobachtet man leicht, wenn man in ein U Rohr, dessen Biegung mit Watte, Ton, Sand oder dergl. verstopft ist, Wasser einfüllt und von den beiden Enden her einen genügend kräftigen elektrischen Strom durchleitet. Es wird dabei das Wasser in der Richtung des positiven Stromes überführt; ~~hiesige~~ diese Erscheinung tritt ~~jedoch~~ in reinem, schlecht leitendem Wasser <sup>recht</sup> (augenfällig) auf, ebenso auch in Alkohol, aber nicht in stark angesäuerten Wässern.

Sie ist zuerst von Reuss<sup>1)</sup> in Moskau 1809 entdeckt, dann von Torret<sup>2)</sup> beobachtet worden, aber genau Messungen hat erst Wiedemann<sup>3)</sup> 1852 ausgeführt, indem er die Flüssigkeitsmengen bestimmte, welche <sup>(mit Hilfe von)</sup> Strömen von gemessener Stärke durch poröse Ton-diaphragmen hindurchgeführt wurden. Die dabei überführten Flüssigkeitsmengen waren sehr bedeutend, einige hundert mal so gross wie die gleichzeitig an den Elektroden zersetzte Menge, so dass sie bequem gemessen werden konnten.

Als Beispiel sei eine auf Wasser bezügliche Versuchsserie angeführt, wobei die <sup>(pro Viertelstunde)</sup> Stromstärke mit  $J$ , die überführte Wassermenge mit  $M$  bezeichnet sei:

$J$	144	108	83	60	48	36	29
$M$	17.77	13.26	10.59	7.46	5.89	4.47	3.38
$M/J$	0.123	0.123	0.127	0.124	0.123	0.124	0.117

Wir sehen, dass das Verhältnis  $M/J$  merklich constant blieb, und dasselbe war auch der Fall, wenn die ~~letzt~~ durchlässige Oberfläche des Diaphragms durch Bestreichen mit Harz verkleinert oder wenn dessen Dicke durch Abschaben verringert wurde. Analoge Messungen wurden <sup>an</sup> verschiedenen konzentrierten Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  vorgenommen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen spricht Wiedemann den Satz aus:

„Die Menge, die in gleichen Zeiten durch die Tonwand überführten Flüssigkeit ist der Stromintensität direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Tonwand unabhängig.“

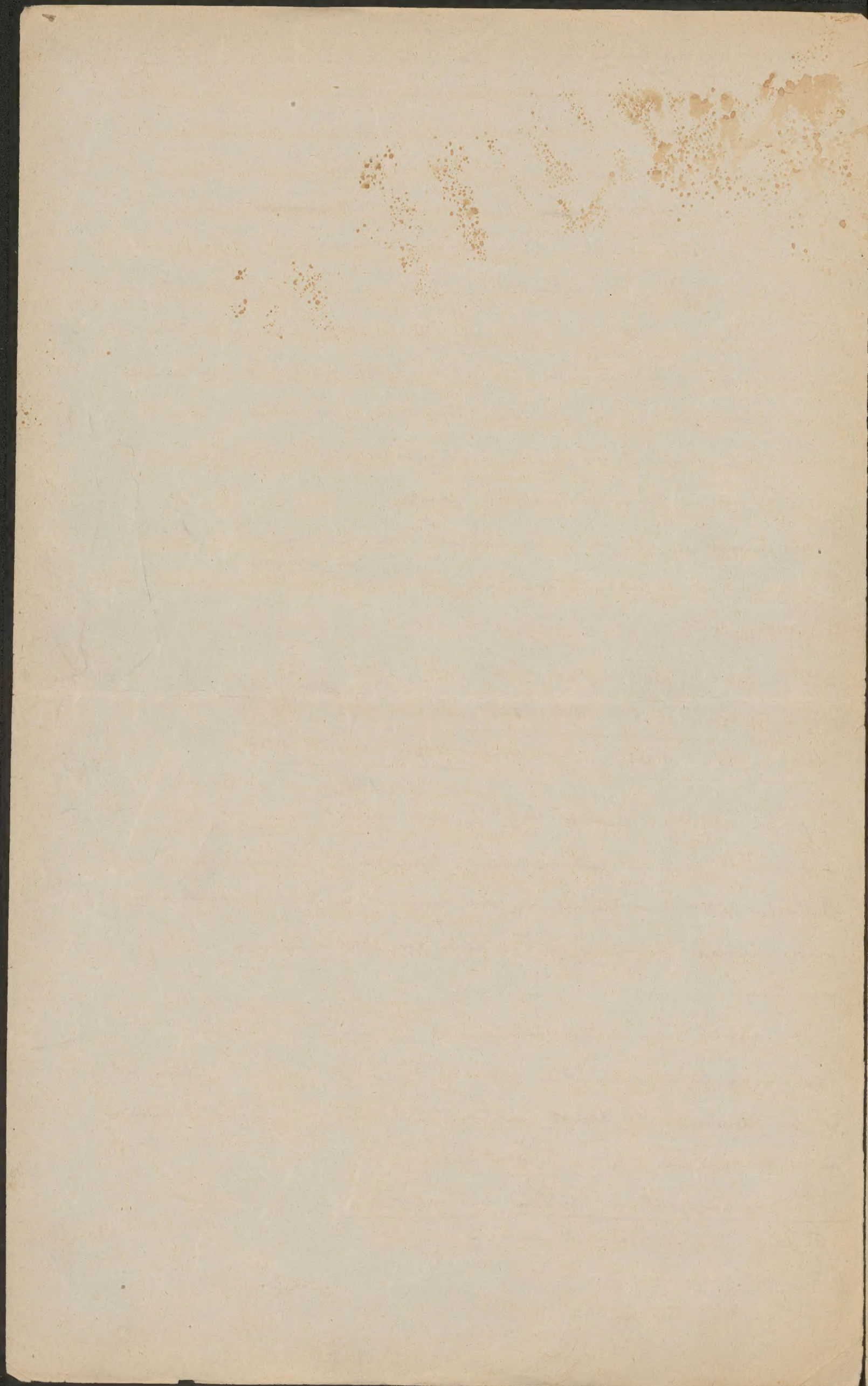
Die Unabhängigkeit von letzteren Umständen lässt sich auch direkt

1) F. Reuss, Mém. Soc. Naturalistes Moscou 2, 327, 1809.

2) R. Torret, Silb. Ann. 66, 272, 1816

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 87, 321, 1852





in  
S  
in  
r  
K  
q  
p  
L  
u  
r  
T

in  
q  
ar  
u  
d  
T

in  
—  
—  
—

1.  
2.  
9.



mittels eines von <sup>1)</sup> Hittorf konstruierten Apparates zeigen, in welchem die Differenz der durch zwei Diaphragmen von verschiedener Dicke (oder Oberfläche) übergeführten Flüssigkeitsmengen ~~zu~~ zum Vorschein kommen würde, falls eine solche bestünde.

Der Quotient  $M/g$  (auch Wiedemann'sche Zahl genannt) erwies sich dagegen in hohem Grade abhängig von der Natur der angewendeten Flüssigkeit, sowie des Diaphragma. Dabei traten nicht nur große quantitative Unterschiede auf, sondern in einigen Fällen <sup>2)</sup> wurde auch eine Fortführung im umgekehrten Sinne (negative Elektrosmose) beobachtet. Wiedemann's Versuche mit Salzlösungen verschiedener Konzentration scheinen auf eine angenäherte umgekehrte Proportionalität jenes Quotienten mit dem Salzgehalt hinzudeuten.

§ 3). [Elektromotischer Druck bei Diaphragmen]. Um diesbezüglich genauere Ergebnisse zu erhalten, beobachtete Wiedemann in der Folge an Stelle der elektromotischen Überführung den denselbe kompensierenden hydrostatischen Druck. Es war nämlich voranzusehen, <sup>dass</sup> dieser ein direktes Mass für die elektromotische Kraft sein werde, während die übergeführte Flüssigkeitsmenge überdies von dem Werte des Elektrolytkoeffizienten abhängen muss.

Es wurde also das Gefäß, in welches die Flüssigkeit durch die Elektrosmose überführt wird, geschlossen und mit einem Quecksilbermanometer verbunden; der Quecksilbermanometer stieg dann bei Einleitung des Stromes, bis ein Druck erreicht wurde, dessen Höhe von der Stromstärke, den Dimensionen des Diaphragma und der Konzentration der Lösung abhängt. Es handelte sich um die Abhängigkeit dieses elektromotischen Druckes  $P$  von den genannten Faktoren. Die Versuche Wiedemann's <sup>mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen</sup> ergaben diesbezüglich:

1. Proportionalität des Druckes  $P$  mit der Stromstärke  $I$ , beispielsweise bei Verwendung einer 19% Lösung:

$I$	128	109	97	73	65.3	58.3	45	26.5	13
$P$	176.5	147.5	132.5	100.5	89.0	80.5	61.0	27.5	19.5
$P/I$	1.38	1.35	1.37	1.38	1.36	1.38	1.36	1.41	1.36

<sup>1)</sup> W. Hittorf, Pogg. Ann. 98, 8, 1856.

<sup>2)</sup> W. H. Hittorf, Archiv. f. Physiol. 1873, <sup>p. 241, 505;</sup> ~~1873, 1874~~

G. Gore, Proc. Roy. Soc. 31, 253, 1880.

G. Quincke, Pogg. Ann. 113, 513, 1861.







2). Umgekehrte Proportionalität mit der freien Oberfläche  $\Omega$  des Ionendiaphragma,   
 2D. (wenn die ursprüngliche Oberfläche als Einheit angenommen wurde):

$\Omega$	1	0.70	0.40	0.20
$P/\Omega$	1.37	1.80	3.42	6.80
$\Omega P/\gamma$	1.37	1.26	1.37	1.20

3). Proportionalität mit der Dicke  $d$  desselben:

$d$	8	4	1.7 - 2 mm.
$P/d$	3.30	1.62	0.73
$\gamma/d$	0.41	0.90	0.43 - 0.36

4). Angenäherte Proportionalität mit dem spezifischen Widerstand  $\delta$  der  $\text{CuSO}_4$  Lösung:

Prozentgehalt	16.25	9.22	6.6	3.4	1.8
$\delta$	18.0	27.0	32.5	55.5	100.0
$P/\delta$	1.35	1.98	2.44	3.79	6.80
$P/\gamma\delta$	7.50	7.33	7.50	6.83	6.80

Die von Wiedemann erhaltenen Resultate lassen sich also in der angenäherten Formel zusammenfassen:

(1) ...  $P = c \frac{\gamma d \delta}{\Omega}$

(wo  $c$  eine Constante bedeutet), oder da  $\frac{\gamma d \delta}{\Omega}$  nach Ohm's Gesetz der Potential-differenz  $V_1 - V_2$  in beiden Seiten des Diaphragmas proportional ist:

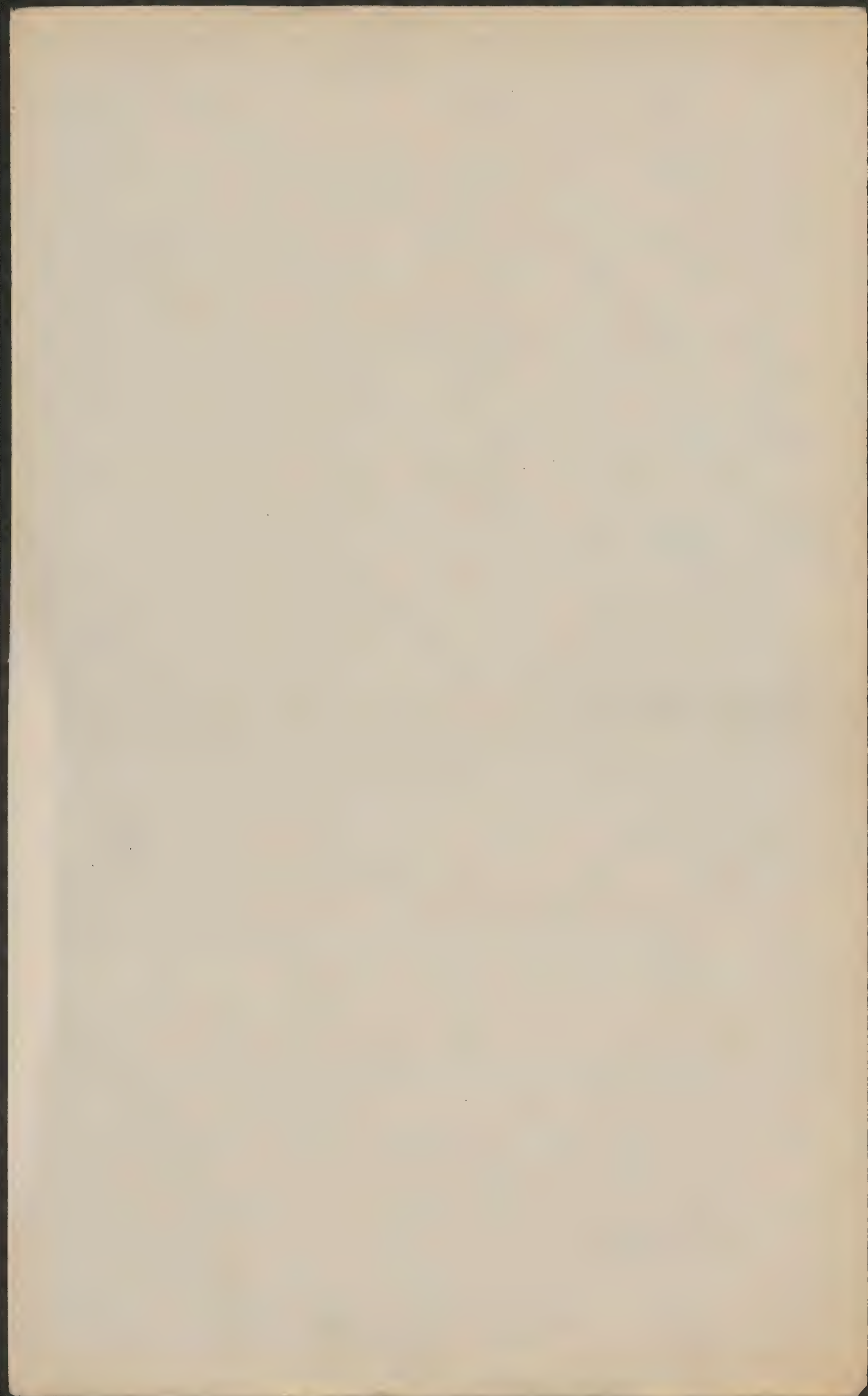
(2) ...  $P = c (V_1 - V_2)$

Näherhin wäre ~~die~~ der elektromotorische Druck für Lösungen verschiedener Konzentration <sup>(angenähert)</sup> die Potentialdifferenz  $V_1 - V_2$  proportional, unabhängig von den näheren Versuchs Umständen.

Genaue Messungen desselben Art sind später von Freund <sup>1)</sup> ausgeführt worden, und zwar insbesondere zum Zweck ~~genauer~~ <sup>näherer</sup> Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Lösung. Da sich nämlich die Konzentration der beiderseitigen Elektrolyten infolge des Stromdurchganges verändert, hat Freund sowohl die Konzentration  $p$  (in Gewichtsprozenten ausgedrückt) wie auch die Leitfähigkeit, und zwar sowohl vor Beginn des Versuches, wie auch nach demselben in dem inneren (Kathodischen)

<sup>1)</sup> C. Freund, Wied. Ann. 7, 53, 1879.







~~Ergebnis~~ und in dem äusseren (anodischen) Gefäss, ~~gemessen~~ und daher auch auf die Versuchstemperatur, welche eine ziemlich bedeutende Rolle spielt, geachtet.

Als Beispiel sei eine Reihe von Resultaten, <sup>nach dem Procentgehalt geordnet</sup> niedergegeben, welche sich auf  $ZnSO_4$ -Lösungen bei einer Temperatur von  $15^{\circ} - 16^{\circ}$  beziehen. Dabei bezeichnet  $i$  und  $a$  die auf das innere ~~und~~ resp. äussere Gefäss bezüglichen Werte:

$T(amp.)$	$P(mm.)$	$p_i$	$p_a$	$\frac{1}{\gamma_i} \cdot 10^8$	$\frac{1}{\gamma_a} \cdot 10^8$	$\frac{P}{\gamma_i} \cdot 10^6$	$\frac{P}{\gamma_a} \cdot 10^6$
0.650	59.4	24.4	25.7	448	440	409	402
0.629	58.1	19.6	20.2	421	426	388	393
0.642	57.6	19.6	20.3	420	426	377	383
0.648	54.0	19.2	20.7	426	438	355	365
0.603	52.3	14.5	15.4	367	377	318	327
0.571	46.8	13.6	14.8	357	375	293	307
0.515	52.2	10.7	10.5	306	301	333	305
0.465	48.6	9.50	10.6	276	298	289	312
0.356	53.4	5.43	5.81	181	190	272	285
0.377	54.5	5.38	6.12	182	201	262	290
0.190	52.9	1.72	1.99	66.3	76.3	186	213
?	?	3	3	3	3	3 1/2	4

Diese Messungen beweisen also, dass die von Wiedemann vermutete angenäherte Proportionalität des Druckes mit dem spezifischen Widerstand der Lösungen kein allgemeines Gesetz ist; zwar erweist sich der Koeffizient  $c$  der Formel (1) für  $CuSO_4$ -Lösungen einigermaßen constant, nimmt jedoch für  $ZnSO_4$ -Lösungen mit wachsender Konzentration zu; für  $Cu(NO_3)_2$  und  $Zn(NO_3)_2$  nimmt er bedeutend ab. Dies gilt sowohl wenn die innere als auch wenn die äussere Konzentration als massgebend betrachtet wird; dabei zeigt sich, dass für starke Konzentrationen zwischen den ~~verschiedenen~~ Lösungen verschiedener Salze grosse Unterschiede im Wertes eines Koeffizienten bestehen, dass ~~sich~~ aber die Unterschiede mit zunehmender Verdünnung abnehmen.

Im übrigen sind auch die Messungen von Frenet zur Ableitung genauer Zahlenwerte nicht geeignet, da für die Elektrosmose die Konzentration in ~~der~~ unmittelbaren Umgebung des Diaphragma massgebend sein muss, welche weder mit den  $i$  noch mit den  $a$  Werten ~~identisch~~ identisch ist. In dieser Hinsicht wären jene Versuche wohl einer Verbesserung fähig. Auch müsste bei der Berechnung noch eine Fehlerquelle







in Detroit gesogen werden, auf welche Van der Ven<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat,  
 nämlich die Differenz des hydrostatischen Druckes infolge verschiedener Konzentration  
 der beiden Flüssigkeitsarten.

Weitere Versuche über <sup>diese Erscheinungen</sup> ~~Elektrosmose~~ siehe § 27, 28, <sup>(45) (49-)</sup> 42, 53.

§ 4). [Flüssigkeitsbewegung in Kapillarrohren bei Entladung von Leydener Flaschen]

Einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntnis des Mechanismus dieser  
 Phänomene stellen die Versuche von Quincke<sup>2)</sup> dar und diese haben zur Aufklärung  
 der ganzen Erscheinung wesentlich beigetragen. Um nämlich genauer definierte  
 Versuchsbedingungen zu erzielen, benützte Quincke an Stelle des Tondiaphragma  
 gläserne Kapillarrohren und stellte fest, dass auch in diesen eine Überführung,  
 resp. ein elektrosmotischer Druck auftritt, ebenso wie bei Diaphragmen; nur  
 musste er hierbei erheblich höhere Potentialdifferenzen anwenden, um merkbare  
 Wirkungen zu erzielen.

Um quantitative Messungen anzustellen, verband Quincke eine unter geringem  
 Winkel zur Horizontalebene geneigte Kapillare, in welche <sup>(an Stellen)</sup> drei als Elektroden  
 dienende Platin drähte eingeschmolzen waren, mittels eines U-förmigen Verbindungs-  
 stückes mit einem weiteren Gefäß in welches Flüssigkeit zu <sup>passender</sup> entsprechender Höhe  
 eingefüllt wurde. Sobald zwischen den Elektroden die Entladung von Leydener  
 Flaschen eingeleitet wurde, trat eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare  
 ein, ~~welche~~ und zwar im Sinne der Stromrichtung, falls Wasser angewandt wurde,  
<sup>deren Größe</sup> ~~welche mit dem~~ ~~Stoke~~ mikroskopisch gemessen wurde.

Als Beispiel sei folgende Messungsreihe angeführt, in welcher <sup>(Wasser in)</sup> einer Kapillare  
~~von~~ von der inneren Weite 0.9 mm, Länge 200 mm., Neigungswinkel 50°43'5"  
 verwendet wurde. Darin bedeutet  $q$  die Anzahl der Funken der Lane'schen  
 Massflasche, welche ein Mass der durchgesandten Elektrizitätsmenge bildet,  $\Delta h$  ist  
 die Verschiebung (1 Skalenteil = 0.0437 mm.), -  $\Delta h$  die bei Commutierung der Entladung  
 stattfindende Verschiebung. In der letzten <sup>Reihe</sup> ~~Reihe~~ sind die unter Annahme der  
 Proportionalität von  ~~$\Delta h$~~   $\Delta h$  zu  $q$  berechneten Werte angegeben.

1) E. K. Van, Arch. d. Musée Teyler S. 93, 199, 363, 489. 1902/3; 9. 97, 217, 573. 1904/5;  
 10. 25, 433. 1907; 11. 185. 1908.

2) S. Quincke, Pogg. Ann. 113. 513. 1861.







q	60	40	30	20	10	5
$\Delta h$	48.8	34.5	23.9	14.3	7.5	4.1
$-\Delta h$	-47.0	-32.1	-22.2	-14.8	-7.3	-3.5
$\Delta h$ ber.	47.3	31.5	23.6	15.8	7.9	3.9

P

Es folgt also, dass die Verschiebung des Punktes proportional ist der durch die Flüssigkeit geleiteten Elektrizitätsmenge.

Man fand, dass die vom Strom durchflossene Länge der Röhre variiert, indem die Entladung zwischen je zwei der drei eingeschmolzenen Elektroden hindurchgeleitet wurde; dies ergab Proportionalität der Verschiebung zur Länge der stromdurchflossenen Flüssigkeitssäule.

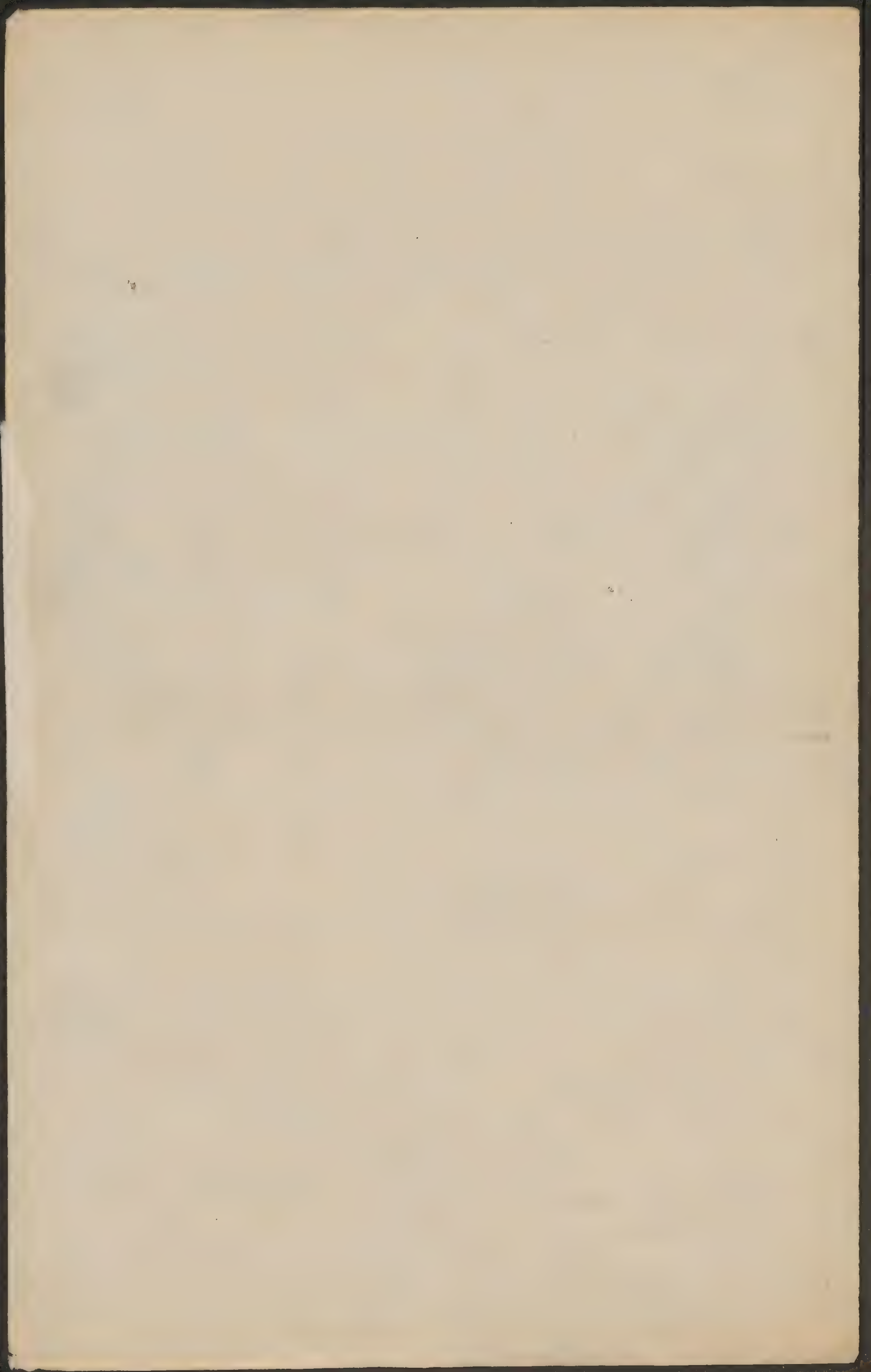
Versuche mit einem aus zwei Teilen von verschiedenen Querschnitt zusammengesetzten Rohr zeigten, dass die Verschiebung viel größer ist bei kleinerem Querschnitt; ebenso nahm dasselbe bedeutend zu, als der Querschnitt durch Einschieben eines dünnen Glasstäbchens verengt wurde.

Die Größe der Verschiebung war übrigens in hohem Grade von der Reinheit der Röhre und des Wassers abhängig, sie nahm mit der Zeit ab, während die Leitfähigkeit ~~des Wassers~~ des Wassers durch Auflösung des Glases wuchs. Ebenso bewirkte Vermehrung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Säuren oder Salzen eine Abnahme der Verschiebung (in roher Annäherung umgekehrt proportional der Leitfähigkeit). Dagegen war dieselbe für Alkohol größer als für Wasser.

§5. [Steighöhe in Kapillaren]. Ein Factor, welcher bei diesen Versuchen complicirend mitwirkt, ist die zeitliche Veränderung der Verschiebung und ein gewisser Einfluss der Dauer der Entladung. Unabhängig hiervon sind die mit Unterbrechung konstanter galvanischer Ketten angestellten Versuche, welche genauere, in einigen Einzelheiten etwas abweichende Resultate liefern.

Sie lassen sich dahin zusammenfassen, dass die dem elektroosmotischen Druck entsprechende Steighöhe proportional ist der angewendeten elektromotorischen Kraft, ohne Rücksicht auf die Länge der Flüssigkeitssäule, und umgekehrt proportional dem Querschnitt der stromdurchflossenen Röhre. In der nachfolgenden Tabelle, in welcher  $l$  die wirksame Röhrenlänge,  $r$  den Röhrenradius (beides in mm.)

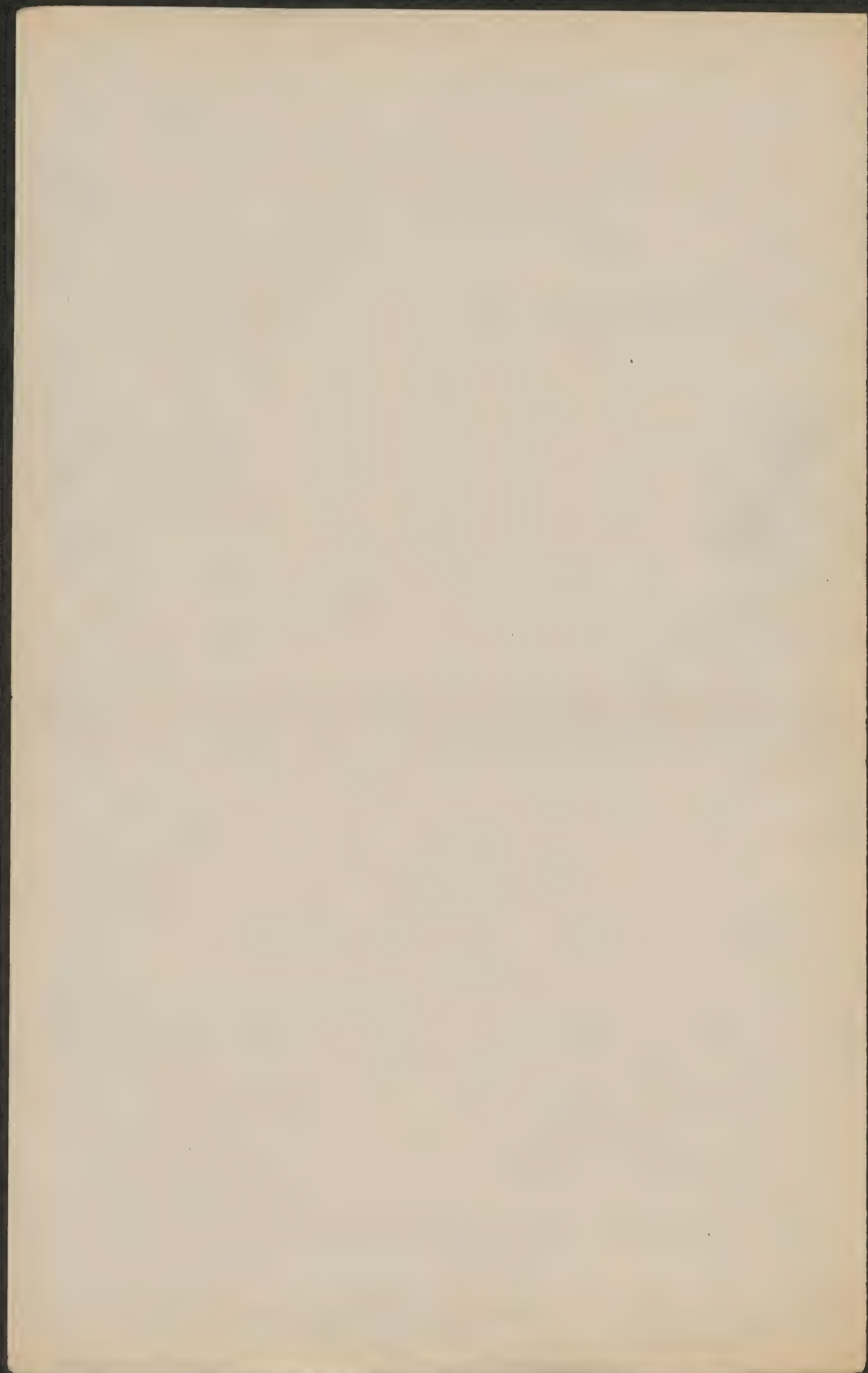














ähnlichem Apparate <sup>mit genauer Präzision</sup> wiederholt, und es wurde ebenfalls die Unabhängigkeit der Größe  $b$  von der Röhrenlänge und von der Potentialdifferenz konstatiert. Dabei ergaben sich für eine Flintglasröhre nachfolgende Werte (bezogen auf Gross Elemente):  
 Wasser  $b = 0.0535$ ; Methylalkohol  $b = 0.0244$ ; Äthylalkohol  $b = 0.0165$ .  
 Weitere Versuche siehe § 46.

## II Kataphoresen.

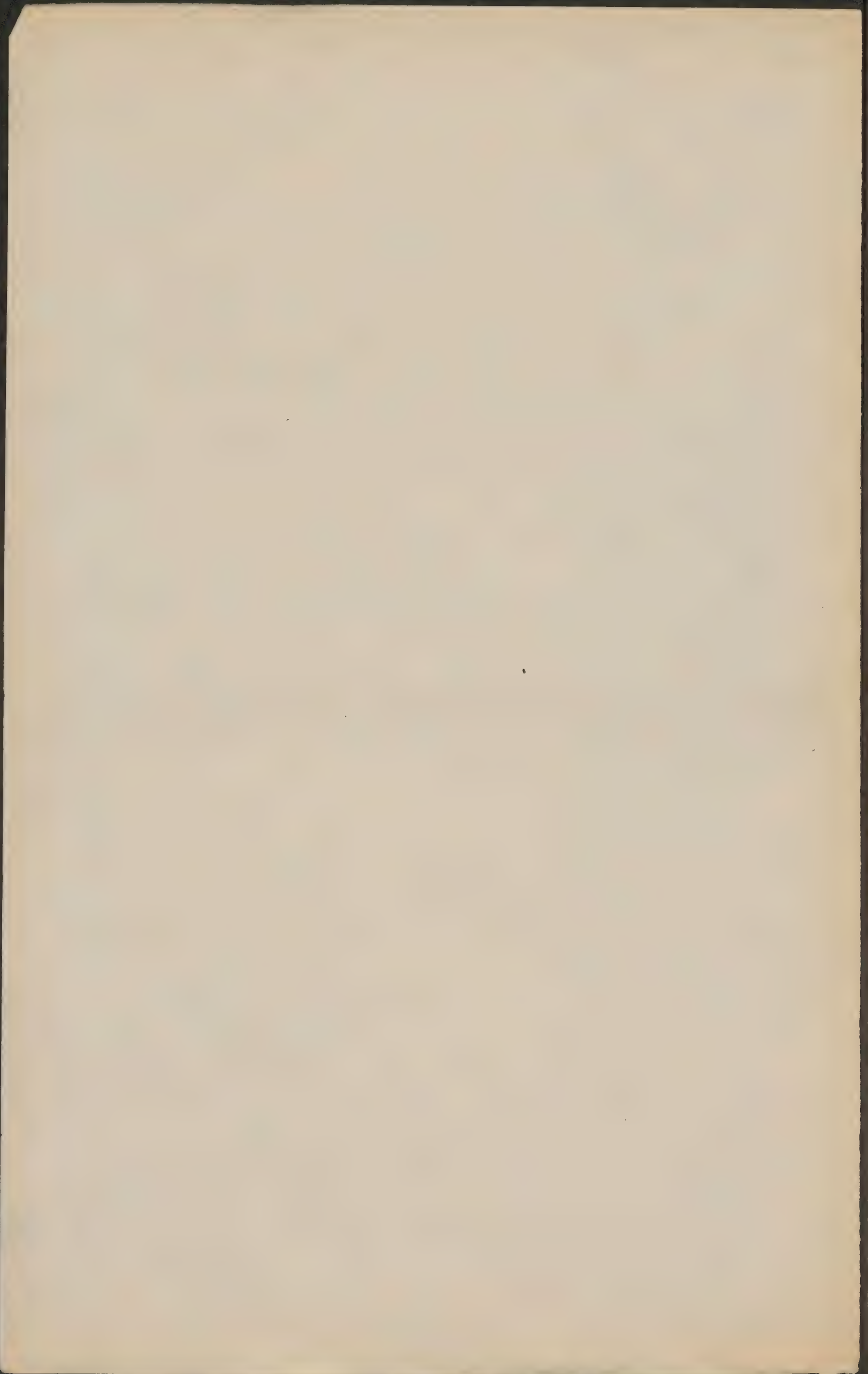
§ 6. [Transport suspendierter Teilchen] Die zweite Kategorie der hierher gehörigen Erscheinungen, die Überführung fester in einer Flüssigkeit suspendierter Teilchen infolge Durchganges des elektrischen Stromes, ist ebenfalls von Reuss loc. cit., und zwar an Tontheilchen in Wasser entdeckt worden. ~~Ähnliche~~ Ähnliche Beobachtungen machten später Faraday an Graphitfasern, ferner mit Vergrößerung des Mikroskops Heidenhain an Chlorophyllkörnern, É. du Bois Reymond an Stärkekörnchen, Jürgensen an Carmin, Stärkekörnchen etc.)

Genauere Untersuchungen hat Quincke angestellt, in dem er in den Überführungsapparat (loc. cit. § 5) Wasser mit suspendierten Stärkekörnchen brachte, das Rohr mit Wachs verschloss und Ströme von Elektricitätsmaschinen, galvanischen Ketten oder Entladungen von Leydner Flaschen hindurchleitete. Dabei konstatierte Quincke eine zweifache Bewegungsart der Teilchen, indem die in der Mitte befindlichen in der Richtung zur Anode, die ~~an~~ der Röhrenwand ~~befindlich~~ <sup>nahe</sup> in der Richtung zur Kathode hin wanderten. Er erklärte dies ganz richtig als Superposition der Eigenbewegung der Teilchen und der elektromotorischen Strömungen im Inneren der Flüssigkeit welche eben diese Richtung haben. Bei stärkeren Strömen wanderten alle Teilchen gegen die Anode zu.

Wenigstens wie Stärkekörner verhalten sich in Wasser sämtliche an dem untersuchten Substanzen:  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ , Graphit, Quarz, Feldspat, Bismutstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Ton, Porzellanerde, Schwefel, Seide, Baumwolle, Lycopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Tröpfchen von Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Bläschen von Luft,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Wurden dieselben jedoch in Terpentinöl suspendiert untersucht, so zeigte nur <sup>ein</sup> ~~einige~~ anodische Wanderungs-

<sup>1)</sup> M. Faraday, Exp. Res., No 1562, 1838; É. Heidenhain u. Jürgensen, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1860 p. 573;  
É. du Bois-Reymond, Berl. Ber. 1860 p. 895.















Die Veränderung des hydrostatischen Druckes ergab sich Proportionalität der elektromotorischen Kraft (und der durchgeflossenen Wassermenge) mit dem wirksamen Drucke. Anwendung verschiedener decker Tonplatten (1.025 mm. und 4.682 mm Dicks), sowie Verminderung der freien Oberfläche der Tondiaphragmen zeigte weiter, dass diese Umstände die Größe der elektromotorischen Kraft nicht beeinflussen. Es ist somit die der Druckdifferenz einer Atmosphäre entsprechende elektromotorische Kraft eine von der <sup>Bauart</sup> des Diaphragmas ganz unabhängige Konstante, welche nur von der Substanz desselben und von der Natur der Flüssigkeit abhängt. Derselbe würde den Messungen von Quincke zufolge betragen für reines Wasser und:

Schneefel	Quarzsand	Schellackpulver	Seide	Sebr. Ton	Asbest	Porzellan	Uranbin	Tierische Masse
10.9	6.9	3.7	1.3	0.40	0.25	0.22	0.034	0.017 Volt

Diese Zahlen können übrigens nur zu beiläufiger Orientierung dienen, da die Werte in hohem Grade von der Reinheit des Toners abhängen. Zusatz von Salz oder Säure vermindert die Wirkung, Zusatz von Alkohol vermehrt dieselbe.

§ 8. [Strömungsströme in Kapillaren] Dass analoge Strömungsströme in gläsernen Kapillaren auftreten ~~beim~~ beim Durchpressen von Wänden, ist zuerst von Zöllner<sup>1)</sup> nachgewiesen worden.

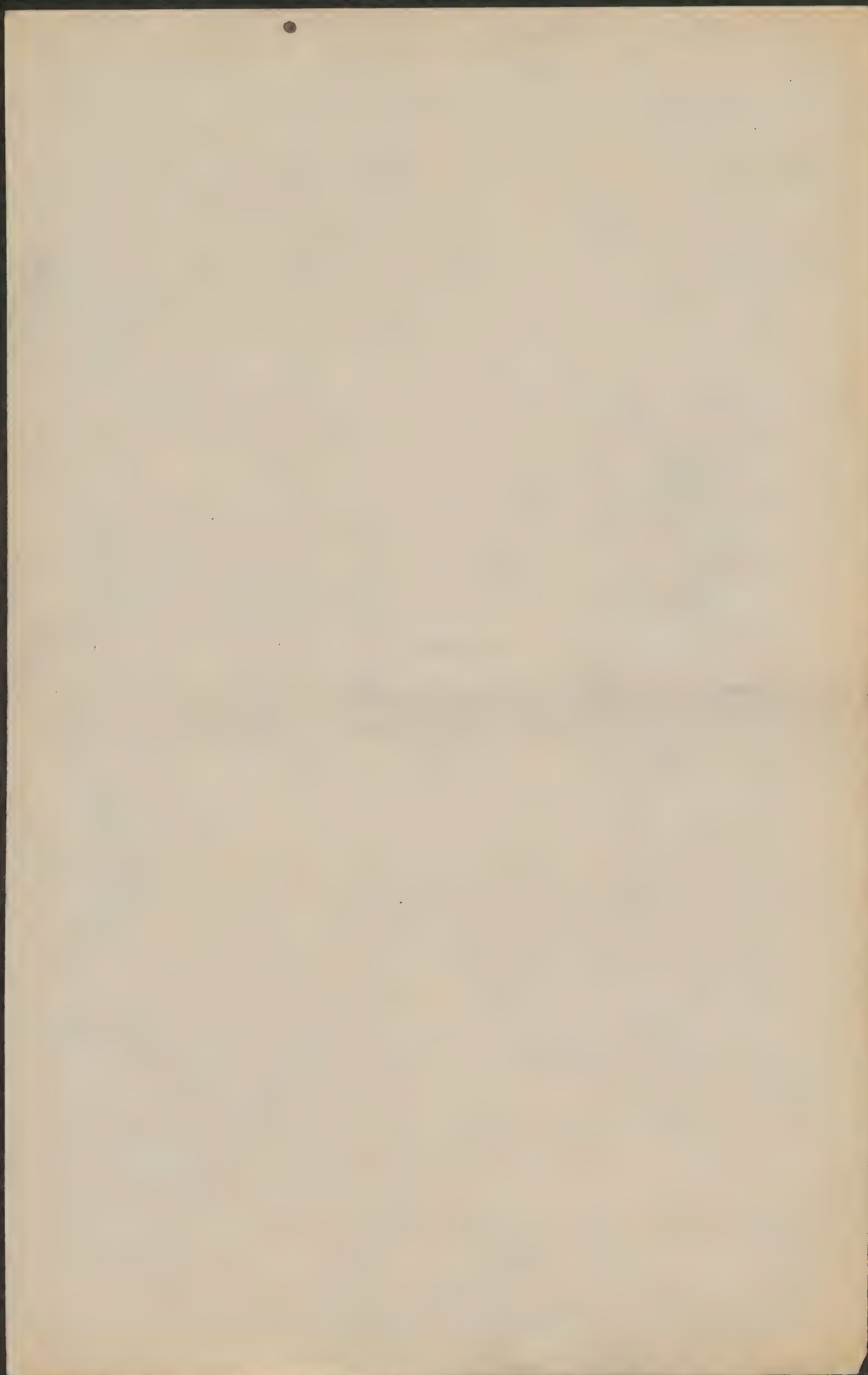
Seine Messungen, wie auch diejenigen von Edlund<sup>2)</sup> dürften jedoch von der Polarisation erheblich beeinflusst sein. Frei von diesem Uebelstande sind die Messungen, welche Haga<sup>3)</sup> und Clark<sup>4)</sup> mit Hilfe des Quadranten elektrometers ausführten.

Haga benutzte enge Kapillaren unter Drucken, für welche das Poiseuille'sche Durchflussgesetz giltig war; dabei ergab sich die Potentialdifferenz  $E$  (in willkürlichen Mass.) <sup>(1 Einheit = 0.017 Volt)</sup> proportional dem Druck  $P$  (in mm. Hg) und unabhängig von der Länge der Röhre  $L$ , wie das ~~beispielweise~~ folgende Versuchsergebnis an einer Röhre von 0.348 mm. Radius zeigt

$L$	402 mm.			252 mm.	
$P$	156.5	84.0	120.0	77.6	146.9
$E$	40.3	16.5	29.1	19.4	36.5
$\frac{100 E}{P}$	25.7	24.5	24.3	25.0	24.4

1) F. Zöllner, Pogg. Ann. 148, 640, 1873.  
 2) L. Edlund, Pogg. Ann. 156, 251, 1875; Wied. Ann. 1, 184, 1877; 3, 489, 1878; 9, 95, 1880.  
 Siehe auch die Kritik seitens Dorn, loc. cit. S. 26.  
 3) H. Haga, Wied. Ann. 2, 326, 1877; 5, 287, 1878.  
 4) J. W. Clark, Wied. Ann. 2, 335, 1877.







Die einem bestimmten hydratischen Überdruck entsprechende Potentialeform

Die Werte  $\left(\frac{E}{P}\right)$  waren jedoch bei verschiedenen Röhren verschieden, ohne dass übrigens eine Abhängigkeit von der Röhrenweite klar hervorgetreten wäre. So bringen sie im Mittel für die ~~untersuchten~~ (Röhren, ~~mit~~ <sup>welche</sup> Radius  $r$  (in mm.) folgen:

$r$	0.152	0.327	0.335	0.348
$\frac{E}{P}$	39.4	45.3	43.8	29.8

Die Versuche von Clark waren mit teilweise weiteren Röhren und mit erheblich größerem Druck, nämlich dem 1.69 Atm. betragen dem Wasserleitungsdruck angestellt.

Die nachstehende Tabelle enthält die hierbei erhaltenen Werte für  $E$  (in Daniells), nebst dem Radius, resp. im Falle elliptischen Querschnittes der Halbachsen desselben (in mm), Länge  $L$  und pro Minute durchströmende Wassermenge ( $Q$  in  $cm^3$ ):

$r$	$L$	$Q$	$E$
0.069	308	1.31	1.71
0.149			
0.148	226	58	1.57
0.121	215	16.7	1.68
0.218			
0.346	112	199	1.46
0.398	142	155	1.18
0.522	204	490	1.45
0.706	225	995	1.07
3.83	335	24147	0.21

In allen diesen Versuchen ist es übrigens sehr schwierig, constante Werte zu erzielen, da unmerkliche Verunreinigungen des Wassers oder der Röhren grosse Unterschiede bedingen und auch ~~mit~~ mit der Zeit, wohl infolge Auflösung des Glases, eine Abnahme der Wirkung eintritt. Wurde die Glasröhre innen mit Schellack oder Fett bedeckt, so ergeben sich höhere Werte, bei Versilberung dagegen geringere.

Weitere Versuche über Strömungsströme § 26, 30, 33.

### B. Doppelschicht-Theorie. Formale Gesetze der Elektromotischen Erscheinungen.

#### I. Helmholtz's Berechnung für Kapillarröhren.

§ 9. [Allgemeine Begründung der Doppelschicht-Theorie]. Wiedemann ~~war~~ <sup>war</sup> anfänglich der Ansicht, ~~daß~~ <sup>daß</sup> die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes sei in dem derselbe mechanische ~~Einfluss~~ <sup>Einfluss</sup> an den Tönen chemischen der Flüssigkeit angreifende Kräfte hervorbringe, aus deren Zusammensetzung der ~~die~~ elektromotische Druck resultiert. Diese Auffassung ward infolge der Erkenntnis







des quersächlichen Einflusses des Materials der festen, die Flüssigkeit begrenzenden Wände unhaltbar; auch würde sie bei konstanter elektromotorischer Kraft Unabhängigkeit des elektromotischen Druckes vom Querschnitt bedingen, während derselbe nach Quincke dem Querschnitt verkehrt proportional ist.

Quincke<sup>1)</sup> erkannte die Elektrosmose und die Strömungsströme als zusammengehörige inverse Phänomene und gab eine Erklärung derselben auf Grund der Annahme einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und fester Wand. Nimmt man nämlich an, dass die positive <sup>Relierung</sup> ~~Seite~~ der Doppelschicht in die Flüssigkeit <sup>fällt</sup> die negative in den festen Körper, so wird die positiv geladene Flüssigkeitsschicht bei Existenz eines tangentialen Potentialgefälles längs der Oberfläche in die Richtung desselben verschoben werden und wird so die übrige Flüssigkeit infolge der inneren Reibung nach sich ziehen. Der elektrische Strom übt demnach keine Vohm'sche Wirkung aus, sondern er zieht die Flüssigkeit gleichsam an der Hand mit, und zwar gegen die Kathode oder Anode hin, je nachdem der in die Flüssigkeit fallende Teil der Doppelschicht positives oder negatives Zeichen hat.

Umgekehrt muss eine Flüssigkeitsströmung offenbar auch eine Elektrizitätsströmung hervorrufen, indem sie eine Verschiebung der den Wänden anliegenden geladenen Schichten mit sich bringt.

§ 10. [Mathematische Formulierung für Kapillarrohren durch Helmholtz] Diese Theorie wurde von Helmholtz<sup>2)</sup> in eine präzise mathematische Form gebracht, wodurch eine quantitative Vergleichung mit den Versuchsergebnissen ermöglicht wurde. Helmholtz's Theorie bezieht sich auf ~~Kapillarrohren~~ zylindrische Röhren, welche von einem ihrer Länge nach gerichteten elektrischen ~~Potentialgefälle~~ Ströme durchflossen werden.

Dabei setzt die Berechnungsweise von Helmholtz voraus:

- 1). dass die hydrodynamischen Gleichungen für zähe Flüssigkeiten nicht nur für das Innere der Flüssigkeit, sondern auch für den ganzen Bereich der Doppelschicht gültig sind,
- 2). dass nur eine lamellare Flüssigkeitsbewegung stattfinden kann, d. h. dass die Strömungslinien parallel der Axe sein ~~müssen~~, was bekanntlich unter gewissen von Reynolds<sup>3)</sup> näher präzisirten Bedingungen in Kapillarrohren der Fall ist,

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113, 583, 1864; — 2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337, 1879; Ges. Abh. I, 855, 1882;

3) O. Reynolds, Phil. Trans. 174, 935, 1883. ~~Es ist dies nicht sicher~~ (in letzterer Relation sind einige Versuche corrigirt.)



(4)

(5)

(6)

(7)

(8)



3). dass sich das äussere Potentialgefälle über das Potentialgefälle der Doppelschicht einfach superponiert.

Berechnen wir mit  $\varphi$  das elektrische Potential im Falle dass sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet; dann ist  $\varphi$  im ganzen Inneren <sup>davon</sup> (konstant, gleich  $\varphi_i$ , und nur im Bereich der Doppelschicht erfährt es eine rasche Änderung, so dass der Wert  $\varphi_a$  an der festen Wand von  $\varphi_i$  ~~fast~~ merklich verschieden ist. ~~Wird~~ Das äussere, den konstanten elektrischen Strom <sup>(in der Richtung der Röhre)</sup> hervorrufoende Potential ~~ist  $\Phi$  bestimmt~~ wird gleich  $-ibx$ , wenn  $i$  die Stromdichte  $= \frac{I}{\Phi}$  und  $b$  den spezifischen Widerstand bedeutet; somit ~~haben~~ <sup>erhalten</sup> wir das gesammte Potential  $U$  durch Superposition:

$$(4) \dots U = \varphi - ibx$$

Die hydrodynamischen Grundgleichungen nehmen in unserem Falle die Form an:

$$(5) \dots X - \frac{\partial X}{\partial x} = -\eta \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = -\eta \Delta^2 u$$

wenn wir nur eine lamellare Strömung in der Richtung der Röhre zulassen.

<sup>( $\eta$  den Zähigkeitskoeffizienten und)</sup> Dabei bezeichnet  $X$  die infolge des äusseren Potentialgefälles auf elektrisch geladenen Flüssigkeitsteilchen wirkende Kraft; <sup>dieselbe</sup> ist ~~also~~ gleich dem Produkt aus deren elektrischer Volumen dichte  $\epsilon$  und dem Potentialgefälle, somit:  $X = \epsilon ib$ .

Unter Annützung der Poisson'schen Gleichung:

$$(6) \dots \Delta^2 U = -4\pi\epsilon$$

und unter Berücksichtigung der Relation  $\frac{\partial X}{\partial x} = \frac{P}{L}$ , wo  $P$  die an den Enden der Röhre  $L$  wirkende Druckdifferenz bezeichnet, erhält man somit die Grundgleichung:

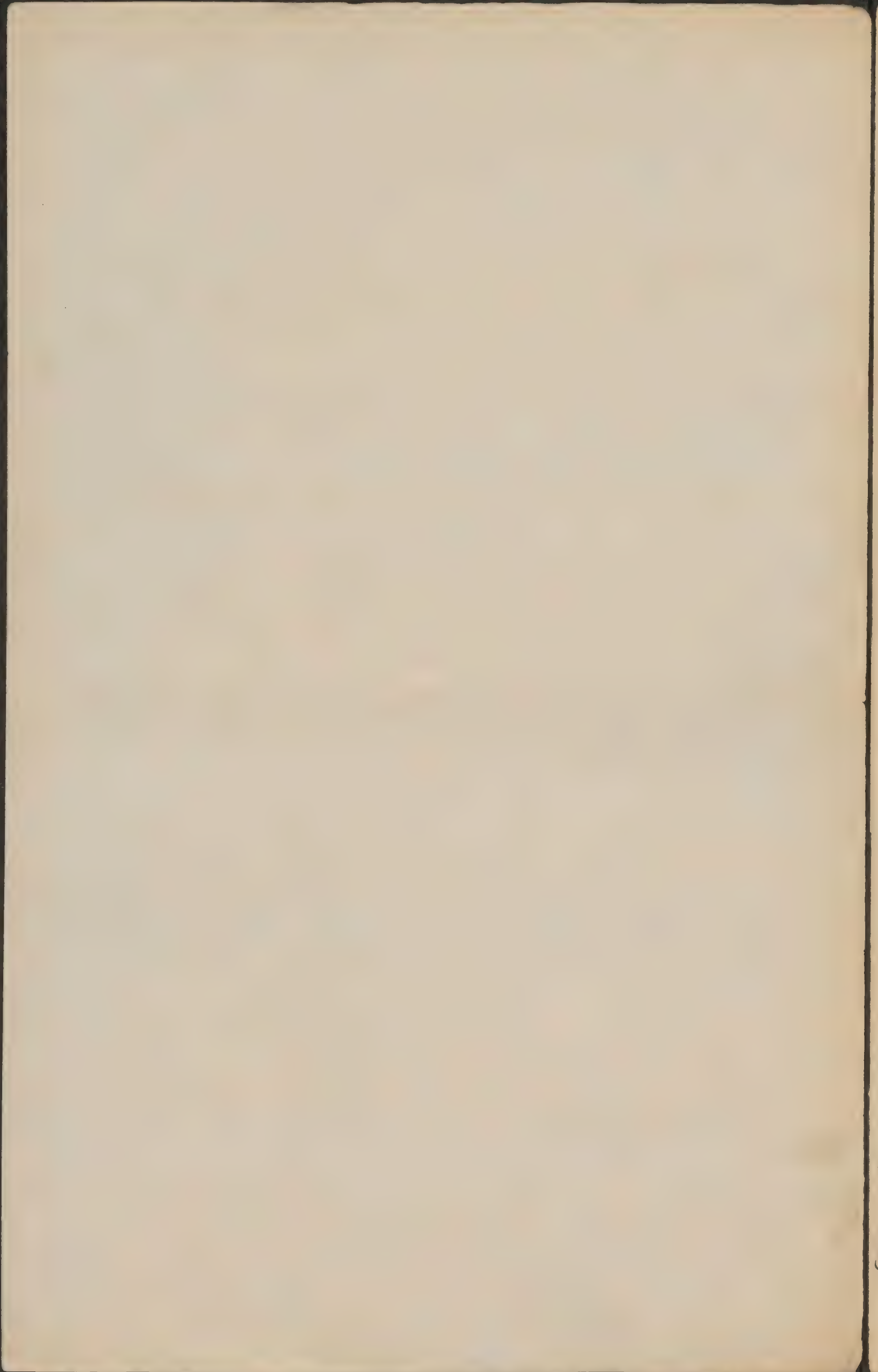
$$(7) \dots \frac{ib}{4\pi} \Delta^2 U + \frac{P}{L} = \eta \Delta^2 u$$

Hierzu kommt noch die Grenzbedingung für die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand. Helmholtz lässt der Allgemeinheit wegen die Möglichkeit eines Gleitens der Flüssigkeit längs der festen Wand zu und setzt die Geschwindigkeit an der Grenze

$$(8) \dots \bar{u} = \xi \frac{\partial u}{\partial N}$$

wo  $\xi$  den Gleitungs koeffizienten,  $N$  die nach innen gezogene Normale bedeutet; in den Anwendungen nimmt er jedoch an, dass dieser Koeffizient ~~so~~ gleich Null ist, das heisst dass die äusserste Flüssigkeitsschicht an der festen Wand haftet, was bei den gewöhnlichen Strömungserscheinungen von Flüssigkeiten in Kapillarröhren







heute als sicher erwiesene Tatsache gilt. Wenn wir dies zur Vereinfachung von vornherein einführen, so gestaltet sich die weitere Rechnung folgendermaßen:

Die Geschwindigkeit  $u$  lässt sich in zwei Teile zerlegen  $u = u_0 + u_1$ , so dass:

$$\frac{P}{L} = \eta \Delta u_0$$

$$\frac{i\epsilon}{4\pi} \Delta u = \eta \Delta u_1$$

wobei an der Wand die Grenzbedingung gilt:  $u_1 = \bar{u}_1 = 0$ .

Die Bewegung  $u_0$  ist somit die gewöhnliche, in einer zähen Flüssigkeit unter dem Einfluss eines hydrostatischen Druckgefälles  $\frac{P}{L}$  von sich gehende Flüssigkeitsströmung, welche dem Poiseuille'schen Gesetze gehorcht. Die Bewegung  $u_1$  ist die durch das elektrische Potentialgefälle allein hervorgerufene Strömung; beide superponieren sich einfach.

Aus der letzten Gleichung folgt:  $u_1 = \frac{i\epsilon}{4\pi\eta} U + F(x) + C$

wo  $F(x)$  eine beliebige Function von  $x$  bedeutet. Es wäre von vornherein allerdings möglich noch eine beliebige Lösung der Differentialgleichung  $\Delta u_1 = (\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) u_1 = 0$  hinzuzufügen; da aber  $u_1$  an der Wand gleich Null ist, das Potential  $U$  daselbst (bei gegebenem  $x$ ) einen ~~werte~~ von  $y$  und  $z$  unabhängigen Wert hat, so folgt aus einem bekannten Satz der Potentialtheorie, dass jene Lösung ~~Null~~ eine Konstante sein muss; sie ist also schon in  $C$  mit eingegriffen. Nun muss aber die Geschwindigkeit  $u_1$  gemäß Voraussetzung (2) von  $x$  unabhängig sein; hierdurch bestimmt sich die Function  $F(x) = \frac{i\epsilon}{4\pi\eta} x$  und es bleibt:

$$u_1 = \frac{i\epsilon}{4\pi\eta} \varphi + C$$

Berechnen wir mit  $\varphi_a$  wie früher den Wert des Potentials an der Wandoberfläche, so bestimmt sich die Konstante  $C$  aus der Bedingung, dass die Flüssigkeit an der Wand unbewegt bleibt:  $C = - \frac{i\epsilon}{4\pi\eta} \varphi_a$

Somit erhalten wir mit Rücksicht auf <sup>das in</sup> Voraussetzung (3) Gesagte die allgemeine für Kapillarrohren geltende Formel:

$$(9) \dots u = u_0 + \frac{i\epsilon}{4\pi\eta} (\varphi_i - \varphi_a)$$

Der Druckabtragung der Gleichung ergibt sich nach Helmholtz in analoger Weise:

$$(10) \dots u = u_0 + \frac{i\epsilon}{4\pi\eta} (\varphi_i - \varphi_a + \int \frac{\partial \varphi}{\partial x})$$

Diese Formeln in Verein mit den bekannten Formeln für die Bewegung  $u_0$  einer zähen Flüssigkeit in Kapillarrohren stellen die Helmholtz'sche Theorie dar



(13)

(14)

2)



Elektrosmose dar.

110

§ 11). [Drückwirkung der Dielektrizitätskonstante] Obwohl wir jedoch mit Helmholtz zur Vergleichung derselben mit dem Beobachtungsmaterial übergehen, bemerken wir vor allem, dass in dieser Ableitung, wie auch in fast allen späteren hierauf gestützten Arbeiten, ein Versuchen zu corrigieren ist, welches erst von Pellat<sup>1)</sup> bemerkt worden ist und welches, wie wir sehen werden, erhebliche Folgen nach sich gezogen hat. Hat nämlich die Flüssigkeit eine von Eins verschiedene Dielektrizitätskonstante  $K$ , so nimmt bekanntlich die Poisson'sche Gleichung (6) die Form an:

$$K \Delta^2 U = -4\pi \epsilon$$

9.11. Allerdings könnte es verwerflich erscheinen, ob  $K$  in den Grenzschichten noch als konstant und gleich dem im Inneren geltenden Wert angesehen werden darf; aber wenn man mit Helmholtz den Zähigkeitskoeffizienten  $\eta$  als konstant ansieht, muss man dies wohl auch für  $K$  gelten lassen. Die Rechnung bleibt somit unverändert, nur erhält man schließlich an Stelle von (9) die Schlussformel:

$$(13) \dots u = u_0 + \frac{26 K}{4\pi \eta} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

In Folge dessen werden wir sämtliche Formeln schon in dieser berichtigten Gestalt, mit Einführung des Factors  $K$  gebrauchen.

§ 12). [Anwendung auf Elektrosmose]. Aus dieser Formel folgen die Erscheinungen des elektrosmotischen Flüssigkeits transportes, wenn der hydrostatische Überdruck  $P$  gleich Null gesetzt wird. ~~Da in diesem Falle  $u_0$  gleich Null gesetzt wird.~~ Da ~~in diesem Falle  $u_0$  gleich Null gesetzt wird.~~ Da in diesem Falle  $u_0$  gleich Null gesetzt wird. ~~Da  $u_0$  in diesem Falle gleich Null gesetzt wird.~~ Da  $u_0$  in diesem Falle gleich Null gesetzt wird, folgt für die gesammte pro Zeit einheit übergehende Flüssigkeitsmenge:

$$(14) \dots M_1 = \frac{26 K (\varphi_1 - \varphi_2)}{\eta} = \frac{E R^2}{\eta l} \frac{K (\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi}$$

~~wo  $M_1$  die Gesamtmenge, wo  $E$  die Potentialdifferenz an den Enden der Röhre,  $R$  den Radius derselben bezeichnet.~~

Somit ist die in Kapillaren von gegebener Substanz übergeführte ~~Flüssigkeitsmenge~~ einer gewissen Flüssigkeit der Gesamt-Stromintensität  $I$  proportional, ohne Rücksicht auf ~~Querschnitt~~<sup>Weite</sup> und Länge der Röhre. Helmholtz zieht die Wiedemann'schen Messungen an Ton-diaphragmen als Bestätigung dieses Satzes heran, und berechnet hieraus die Werte  $(\varphi_1 - \varphi_2)$ , doch liegen hier die Versuchsbedingungen wohl etwas andere, wie wir im § 16 noch näher angeben werden.

<sup>1)</sup> Siehe J. Perrin, Journ. chim. phys. 2, 607, 1904.







§ 13) [Anwendung auf Quincke's Entföhrungsversuche]. Die Formel (14) löst sich nach Helmholtz auf die Versuche Quincke's über Entföhrung von Flüssigkeiten durch Entladung von Leydner Flaschen anwenden. Integriert man sie nämlich nach der Zeit so erhält man (unter Annahme, dass die Rückströmung während der Entladungsdauer nicht merkbar macht) dass durch eine gegebene Elektrizitätsmenge

$$e = \int I dt \quad \text{überführtes Flüssigkeitsvolumen:}$$

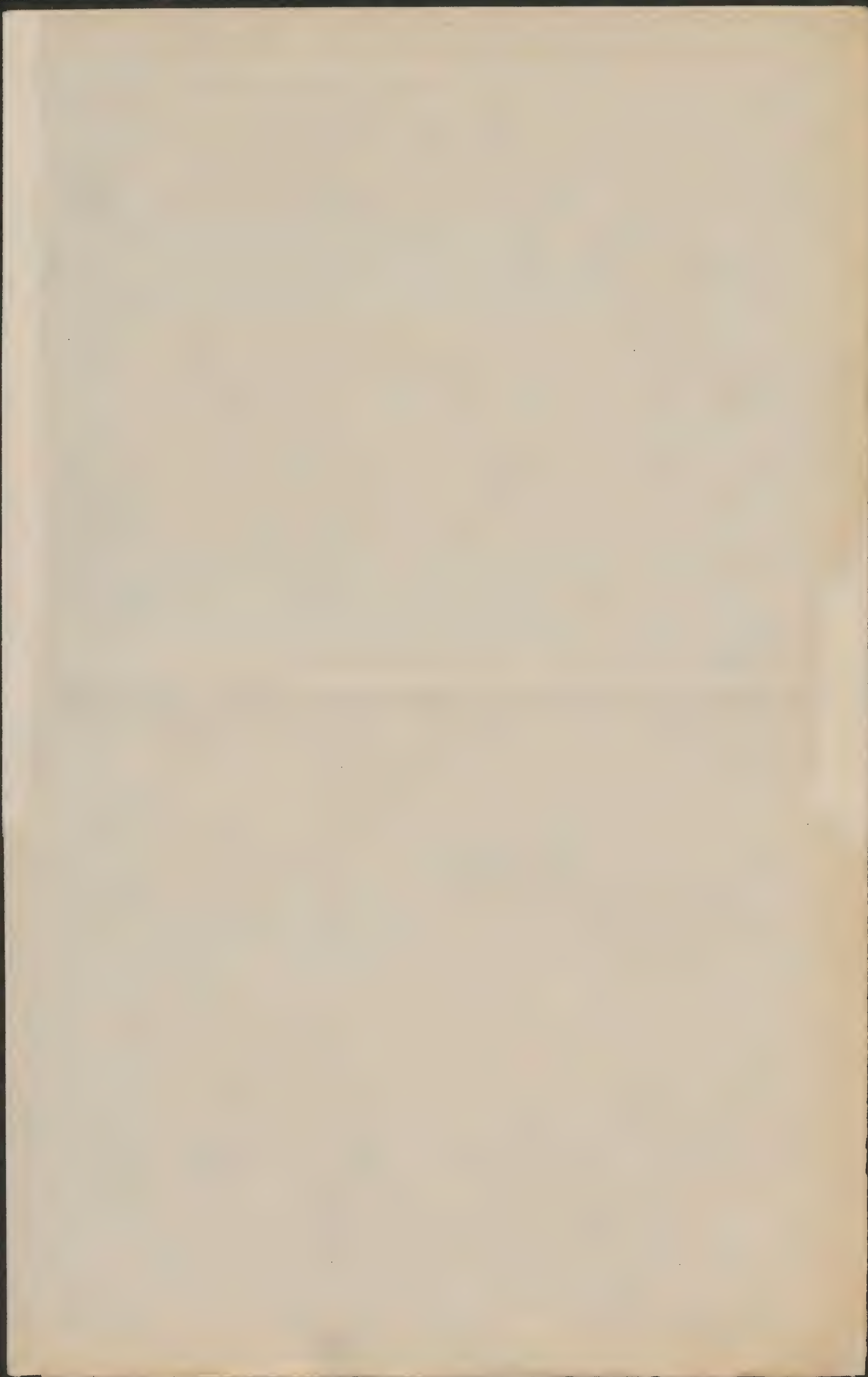
$$(15) \quad \int M dt = \frac{e b}{\eta} \frac{K(\varphi_1 - \varphi_0)}{4\pi}$$

Die den Versuchen Quincke's waren aber die Elektroden nicht an den Enden der Überföhrungs röhre befestigt, so dass die elektrische Kraft nur auf einem Teile der Länge wirksam war. Bezeichnet man mit  $W_{23}$  den Elektroden-Widerstand zwischen den Elektroden (d.h. dass der hydrostatische Überdruck  $P$  ein Volumen  $M = \frac{P}{W}$  überführt) mit  $W_{14}$  den Widerstand der ganzen Überföhrungs- und Steigröhre, so gilt in diesem Falle offenbar:

$$(16) \quad \int M dt = \frac{W_{23}}{W_{14}} \frac{e b}{4\pi \eta} K(\varphi_1 - \varphi_0)$$

In der Tat fand Quincke Proportionalität der Verschiebung mit der Ladung  $e$ , mit der Länge des Stückes zwischen den Elektroden, Abnahme derselben mit Vermehrung der Leitfähigkeit. Die Versuche mit Röhren von verschiedener Weite gaben dagegen qualitative, aber nicht quantitative Übereinstimmung mit dieser Formel welche (bei constantem  $W_{14}$  aber veränderlichem  $W_{23}$ ) umgekehrte Proportionalität mit der vierten Potenz des Radius erfordern würde. Dies kann von Ungleichartigkeit der inneren Oberfläche herrühren, vielleicht aber auch von einem andern Umstande, dessen nähere Untersuchung noch der Röhre wert wäre.

Die obige Ableitung gilt nämlich nur in dem Falle, dass der Stromdurchgang so langsam erfolgt, dass man den Zustand als stationär betrachten kann. Geht die Entladung so rasch vor sich, dass die inneren Teile der Flüssigkeit nicht der Bewegung der Trandschichten folgen können, so wird die Überföhrung offenbar geringer werden, und dieser Umstand muss sich in weitem Röhren eher bemerklich machen als in engen. Tatsächlich galten die erwähnten Gesetzmässigkeiten nur falls wenn Quincke die Entladung durch eine eingeschaltete Wassersäule hinreichend verzögerte.





§ 16) [Anwendung auf ~~Stromungsströme~~ Quincke's Steighöhen Versuche] Wird die Flüssigkeitsströmung durch einen entgegen wirkenden hydrostatischen Druck  $P$  kompensiert, welcher für sich allein nach Poiseuille's Gesetz ein Volumen  $M_0 = \frac{P R^4 \pi}{4 \eta l}$  überführen würde, so bestimmt sich dasselbe aus der Bedingung  $M_0 + M = 0$ , also folgt der Wert des elektrostatischen Druckes:

$$(17) \dots P = \frac{2 E K (\varphi_1 - \varphi_2)}{R^2 \pi}$$

Auch berechnen wir leicht, dass in diesem Fall die resultierende Strömung von der Rohrwand bis zur Entfernung  $\frac{R}{\sqrt{2}}$  <sup>von der Rohrwand</sup> (im normalen Sinne (in Wasser gegen die Kathode zu) in inneren Teile dagegen umgekehrt gerichtet ist.

Eine Bestätigung der obigen Formeln ergeben Quincke's im § 5 erwähnte, an Wasser in Kapillaren verschiedener Weite angestellte Messungen (Formel (3)), denen zufolge der Druck  $P$  dem Querschnitt umgekehrt proportional ist. Aus den Zahlenwerten jener Versuche folgt unter Annahme  $K = 81$  für den Potentialsprung Wasser-Glas:  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0.052$  Volt. ~~1) 0.052 Volt~~

Im weiteren Verlaufe vergleicht Helmholtz seine Theorie auch mit jenen Versuchen von Quincke, in welchen durch Einlegen eines zylindrischen Glasfadens in die fest horizontal gestellte Röhre ein asymmetrisch ringförmiger Querschnitt hergestellt war.

Er berechnet die Lösung der Differentialgleichung  $\Delta^2 u$ , welche den derart modifizierten Randbedingungen entspricht, und findet schließlich für kleine Werte der Differenz  $R - \rho$  (wo  $\rho$  den Radius der eingelegten Röhre bedeutet), im Falle dass der Glasfaden an der Röhre anliegt: <sup>2)</sup>  $P$

$$(18) \dots P = \frac{6 E K (\varphi_1 - \varphi_2)}{5 \pi (R - \rho)^2}$$

während im Falle coaxialer Lage sich ein  $\frac{5}{2}$  mal so grosser Wert ergeben würde.

Er berechnet nun die Steighöhe  $\Delta h_1$  aus den von Quincke bei leerer Röhre angegebenen Steighöhen  $\Delta h_0$  und den Werten  $R, \rho$  und vergleicht diese Resultate mit den beobachteten Werten von  $\Delta h_1$ :

$2R$	$2\rho$	$\Delta h_0$	$\Delta h_1$ beob.	$\Delta h_1$ ber.
0.799	0.391	15	23.7	20.1
0.897	0.341	5.85	10.0	10.2
0.897	0.651	5.49	57.4	44.7
0.897	0.727	5.52	70.4	62.8

<sup>1)</sup> Würd Helmholtz infolge Übersehens des Factors  $K$  den Wert 3.9346 Daniell erhält.

<sup>2)</sup> Der Factor  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  ist bei Helmholtz aus Versuchen weggelassen.





Die Übereinstimmung ist für den zweiten Versuch sehr gut, aber für kleinere ( $R-p$ ) <sup>recht</sup> ~~ziemlich~~ mangelhaft. Angesichts des grossen Einflusses kleiner Ausbiegungen des Fadens und Ungleichförmigkeiten des Querschnittes ist bei diesen ~~ziemlich~~ ~~kleinen~~ Versuchen wohl auch keine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

§15) [Anwendung auf Strömungsströme] Eine weitere quantitative Vergleichung einer Theorie führte Helmholtz hinsichtlich der Strömungsströme aus. Diese stellen, wie früher erwähnt, gleichsam einen Convectionsstrom dar, in dem die bewegte Flüssigkeit auch die der Wand benachbarten, geladenen Schichten teilweise mitführt.

Da die Flüssigkeit an der Wand haftet, so ist die Geschwindigkeit in der Entfernung  $N$  von derselben:  $\frac{\partial u}{\partial N} N$ , und die pro Zeit einheit durch den <sup>des Rohres</sup> Querschnitt (hin durchgeföhrte Ladung) wird:  $\int$

$$(19) \dots J = \int \epsilon \frac{\partial u}{\partial N} N dN ds$$

Für die Elektricitätsdichte  $\epsilon$  gilt die Poisson'sche Gleichung angewandt:

$$\epsilon = - \frac{K}{4\pi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial N^2}, \quad \text{23}$$

somit erhält man durch partielle Integration über den Bereich der geladenen Doppelschichte bis zu dem Punkte  $i$ , wo das Potential constant wird:

$$\int \epsilon N dN = \frac{K}{4\pi} (\phi_i - \phi_0)$$

Andererseits ist  $\int \eta \frac{\partial u}{\partial N} ds$  gleich der gesammten auf den Querschnitt wirkenden Reibungskraft, welche dem Produkt aus dem hydrostatischen Druckgefälle  $\frac{P}{L}$  und dem Querschnitt  $Q$  gleich sein muss. Somit resultirt für die ~~Stärke~~ Intensität des Convectionsstromes:

$$(20) \dots J = \frac{K(\phi_i - \phi_0)}{4\pi} \frac{P Q}{\eta L}$$

was im Falle kreisförmiger Röhren laut dem Poiseuille'schen Gesetze auch in der Form:

$$(21) \quad J = 2 K (\phi_i - \phi_0) \bar{u}$$

geschrieben werden kann, wenn <sup>man</sup> die mittlere Strömungsgeschwindigkeit mit  $\bar{u}$  bezeichnet ~~hat~~. Wird der Strömungsstrom  $J$  durch eine entgegen geschaltete Potentialdifferenz  $E$  compensirt, so muss dieselbe offenbar betragen:

$$(22) \dots E = \frac{J L \eta}{Q} = \frac{K(\phi_i - \phi_0)}{4\pi} \frac{P \eta}{\eta}$$





Also sollte die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem angedruckten hydrostatischen Wundruck proportional sein, ohne von Länge und ~~Querschnitt~~<sup>Weite</sup> der Kapillare abhängen. Die in § 8 besprochenen Versuche von Haga und Clark haben dieses theoretische Resultat ~~in~~<sup>nur</sup> zum Teile bestätigt, ~~jeden~~ indem die Unabhängigkeit von der Rohrwerte nicht klar hervortritt. ~~Bei~~ Bei den Messungen Clarks war eine Abnahme der Potentialdifferenzen mit Vergrößerung des Querschnittes unverkennbar. Dies führt jedoch Helmholtz sehr richtig darauf zurück, dass wie aus den von Clark angegebenen Durchflussmengen hervorgeht, bei den meisten Röhren das Poiseuille'sche Gesetz auch nicht annähernd erfüllt war. In denselben hatte also die Flüssigkeitsbewegung einen turbulenten Charakter, während die ~~Berechnung~~<sup>Berechnung</sup> von Helmholtz nur auf langsame, lamellare Strömung anwendbar ~~ist~~ ist.

Auch die Versuche Edlunds konnte Helmholtz aus demselben Grunde nur teilweise ~~als~~<sup>nur</sup> Verapcation der Formel <sup>(21)</sup> ~~(21)~~ verwenden.

## II

### II. Verallgemeinerung der Helmholtz'schen Theorie für Gefäße beliebiger Gestalt.

#### Theorie der Kataphoresen.

§ 16). [Verallgemeinerung der Theorie durch Smoluchowski]. Helmholtz hat auch die Versuche Wiedemann's und Quincke's ~~an~~<sup>an</sup> Diaphragmen zur Bestätigung seiner Formeln herangezogen, in dem er jene Diaphragmen als Systeme von Kapillarrohren auffasste. Davon kann aber wohl keine Rede sein, dass die Poren eines Tongefässes tatsächlich <sup>geradlinig</sup> Kapillaren von constantem Querschnitt seien, und noch weniger kann dies von den unregelmässigen Hohlräumen der aus losen Körnern zusammengesetzten Diaphragmen Quincke's gelten. Hier bedarf also die Helmholtz'sche Theorie einer Ergänzung, resp. Verallgemeinerung, welche von Smoluchowski \*) gegeben worden ist.

Die Berechnung von Smoluchowski bezieht sich auf ein Gefäss aus isolirendem Material von ganz beliebiger Gestalt. Die Grundannahmen (1) und (2) der Helmholtz'schen Theorie werden unverändert übernommen und Annahme (3) wird dahin verallgemeinert, dass die Flüssigkeitsbewegung eine ~~stationäre~~ „langsame“ Strömung sein soll, das heisst, dass in den hydrodynamischen Gleichungen die von der kinetischen Energie





hervorstechenden Glieder  $\rho u \frac{\partial u}{\partial x}$  u. s. w. gegenüber dem Einfluss der Zähigkeit, welchen die Glieder  $\eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$  u. s. w. repräsentieren, zu vernachlässigen ist. Diese Voraussetzung bedingt (infolge der linearen Form der Gleichungen) Proportionalität der Strömungsgeschwindigkeit mit dem hydrostatischen Überdruck, was das experimentell kontrollierbare, charakteristische Merkmal der „langsamen“ Strömung zäher Flüssigkeiten bildet.

Ohne auf die Einzelheiten der mathematischen Analyse einzugehen, seien nur die Schlussresultate verzeichnet.

Für den Fall der Elektrosmose folgt, dass die Strömungslinien der Flüssigkeit mit den elektrischen Stromlinien  $\mathbf{u}$  identisch sein müssen (mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Elektroden), so zwar dass die Geschwindigkeit an jedem Punkte gleich wird der daselbst herrschenden elektrischen Stromstärke, multipliziert mit dem

$$\text{Factor } \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2) \delta}{4\pi\eta}$$

Somit wird das im Ganzen durch den Strom ~~ver~~<sup>fort</sup>geführte Flüssigkeitsvolumen, genau so wie im Falle ~~kapillarer~~ cylindrischer Kapillarrohren, betragen:

$$(23) \dots M = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi} \frac{J \delta}{\eta}$$

Für den elektroosmotischen Druck ergibt sich die allgemeine Formel:

$$(24) \dots P = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi} \frac{J \delta W}{\eta}$$

Hierin bedeutet  $W$  den hydrodynamischen Zähigkeitswiderstand des Gefäßes, das ist die durch die ~~Druck~~ Relation  $P = W M$  definierte Größe. Als Spezialfall folgt hieraus für cylindrische Röhren mit  $W = \frac{8\eta L}{R^4 \pi}$  tatsächlich die

Helmholtz'sche Formel (17).

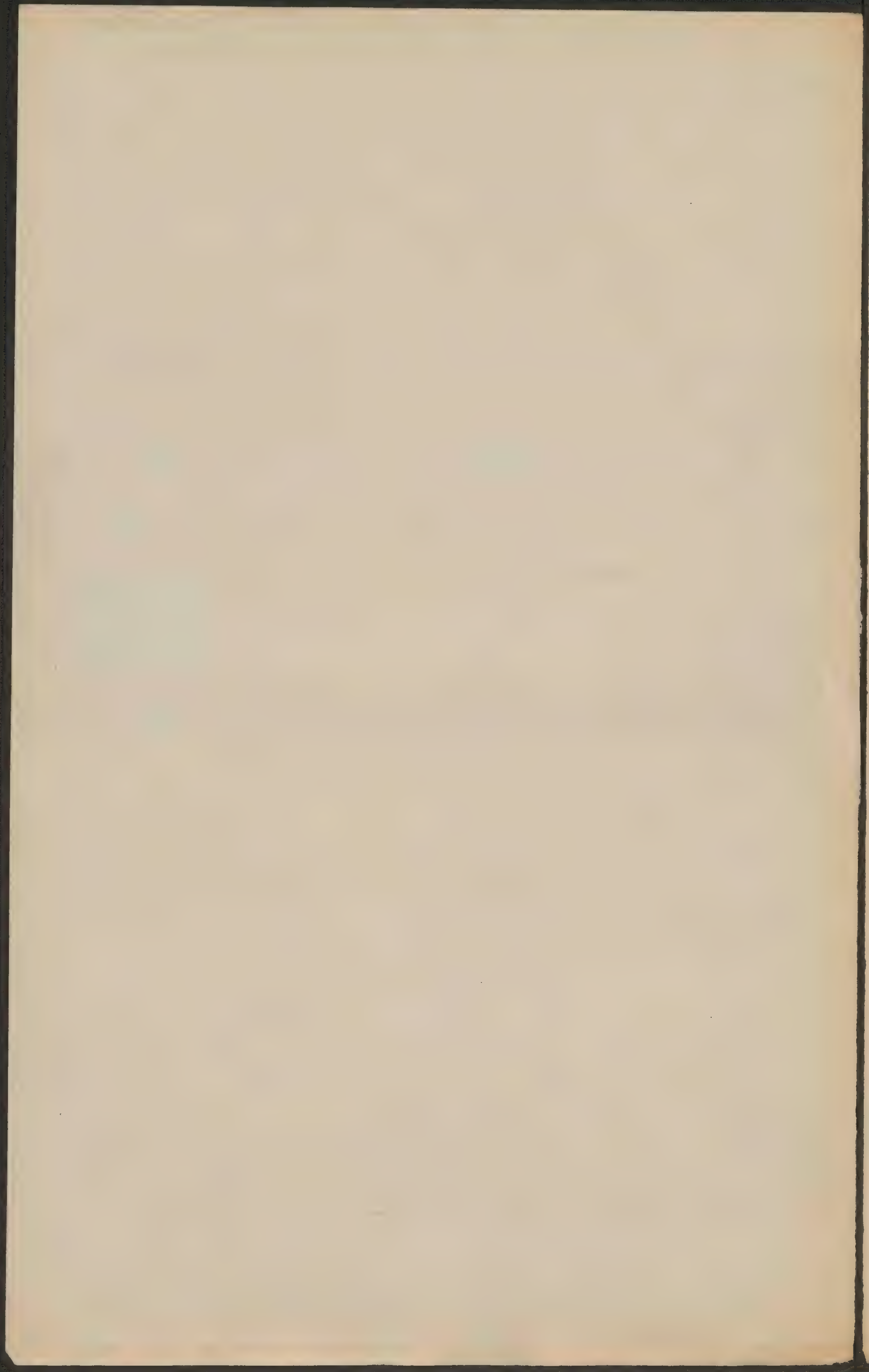
Für die elektroosmotische Kraft der Strömungsströme erhält man den Wert:

$$(25) \dots E = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi} \frac{P \delta}{\eta}$$

welcher mit der zweiten Form von (22) identisch ist.

Wie man sieht, ermöglichen diese Formeln eine einfache und ganz strenge Berechnung von  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  auch aus Versuchen an Diaphragmen, ohne dass man die Größen der Form derselben zu kennen braucht, falls nur die Größen  $W$  u. s. w. experimentell bestimmt sind.

§ 17). [Vergleich mit Beobachtungsergebnissen]. Mit diesen allgemeinen Formeln können wir nun die auf Diaphragmen bezüglichen Resultate vergleichen. Wiedemann's Satz (§ 2), demzufolge das Verhältnis  $M/J$  von der Oberfläche und Dicke der Tonzplatte unabhängig ist,





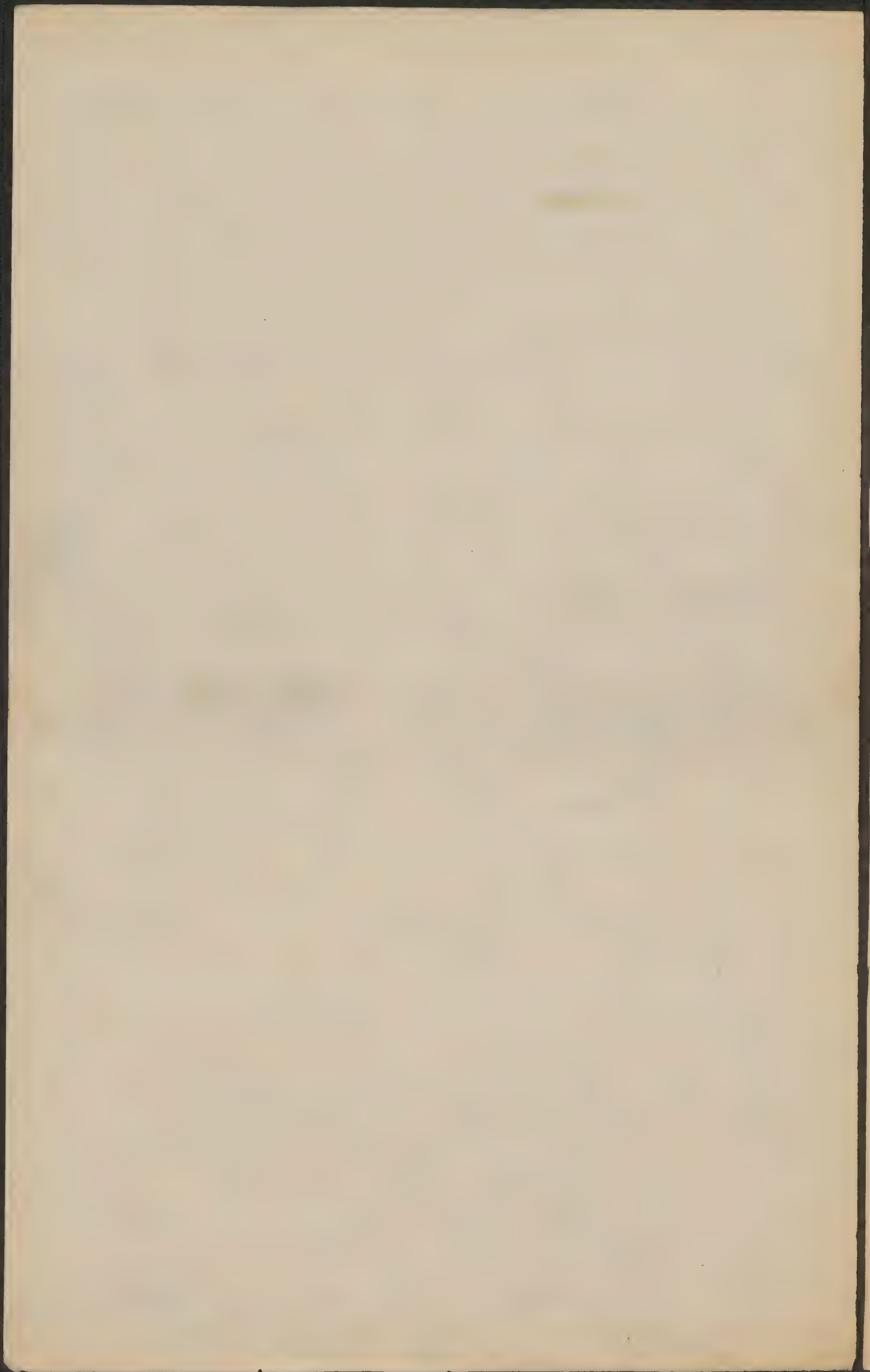
wird durch Formel (23) dargestellt. Ebenso stimmt die empirische Formel (11) mit (24) da ja der Widerstand  $W$  der Tonglotte proportional ist mit dem Verhältnis der Dicke zur Oberfläche. Diese Formel scheint auch eine Bestätigung der Abhängigkeit vom Leitungs-widerstand  $\sigma$  zu geben, indem für Lösungen verschiedener Konzentration ( $\varphi_i - \varphi_o$ ) konstant bleiben würde, doch widersprechen dem die gemessenen Zahlenwerte der Versuche, sowie die ausführlichen Untersuchungen Freund's. Man muss also annehmen, dass die Potentialdifferenz ( $\varphi_i - \varphi_o$ ) von der Natur und Konzentration der Lösung abhängt, was ja von vornherein durchaus wahrscheinlich ist, und wurde durch später zu besprechende Versuche (Abschnitt C) als <sup>unzweifelhaft</sup> erwiesen betrachtet werden ~~kann~~ muss.

Auch was die Strömungsströme anbelangt, wird die Theorie durch die Quincke'schen Diaphragmenversuche (§ 7) bestätigt; insofern als derselben Proportionalität von  $E$  und  $P$ , unabhängig von Größe und Dicke der Diaphragmen, ergeben haben. Leider sind jedoch jene Messungen nicht zu quantitativen Berechnung von ( $\varphi_i - \varphi_o$ ) verwendbar, da der Leitungs-widerstand  $\sigma$  der angewendeten Flüssigkeiten nicht bestimmt wurde.

~~Wagner's~~ Theorie der  
§ 18) [ Kataphorese sekundärer Teilchen ] Die Verallgemeinerung der Helmholtz'schen Theorie auf Erscheinungen beliebiger Gestalt bot Smoluchowski auch das Mittel, die Kataphorese kleiner Teilchen quantitativ zu berechnen. Stellen wir uns eine Kugel aus isolierendem Material in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit vor, welche in der Richtung der  $X$ -Achse von einem elektrischen Strom (mit der Stromdichte  $i$ ) durchflossen wird.

Die elektrischen Stromlinien verlaufen an der Kugel-Oberfläche in tangentialer Richtung und setzen, falls die Kugel unbeweglich ist, die angrenzenden geladenen Flüssigkeitsschichten in Bewegung; diese ziehen die übrige Flüssigkeit nach sich, so war <sup>dieselbe</sup> dass (dem vorher abgeleiteten Satze gemäß in grösserer Entfernung von der Kugel eine gleichförmige Geschwindigkeit  $\frac{K(\varphi_i - \varphi_o) \sigma i}{4\pi r}$  annimmt.

Ist dagegen die Flüssigkeit unbeweglich, aber die Kugel verschiebbar, so muss sie sich offenbar mit derselben Geschwindigkeit dem Strom entgegen bewegen, und ganz dieselbe Rechnung bleibt auch für einen Körper von ganz beliebiger Gestalt gültig.





Im Potentialgefälle eines ~~Kataphorischen~~ <sup>Kataphorischen</sup> werden also derartige Körper ganz unabhängig von ihrer Größe und Gestalt, mit einer Geschwindigkeit

$$(26) \dots V = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi\gamma}$$

in der Richtung gegen die Anode zu wandern. Es gilt hierin das absolute elektrostatische Mass, drückt man also  $\varphi_1 - \varphi_2$  in Volt aus und bezieht das Potentialgefälle auf  $\frac{\text{Volt}}{\text{cm.}}$  als Einheit, so ist noch der Factor  $\left(\frac{1}{300}\right)^2$  einzuführen.

Handelt es sich z.B. um Glaspartikeln in Wasser, so kann man nach Quincke's Versuchen für  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  den Wert 0.05 Volt annehmen und erhält so  $V = 0.00034 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$

§ 19). [Vergleich mit Beobachtungen von Quincke, Dutton, R. Ellis u.A.] Quincke beobachtete tatsächlich, dass die Geschwindigkeit von Lycopodiumteilchen der Stromintensität <sup>[siehe § 6] dem Wert</sup> proportional war, und man kann aus seinen Angaben  $V = 0.00035$  errechnen, doch lässt sich eine eingehende Vergleichung mit der Formel (26) nicht anführen, da hierin die unbekannte Größe  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  für Lycopodium-Wasser eingeht, und ausserdem da Quincke in seinen Messungen den Einfluss der <sup>elektromagnetischen</sup> Flüssigkeitsströmungen nicht eliminierte.

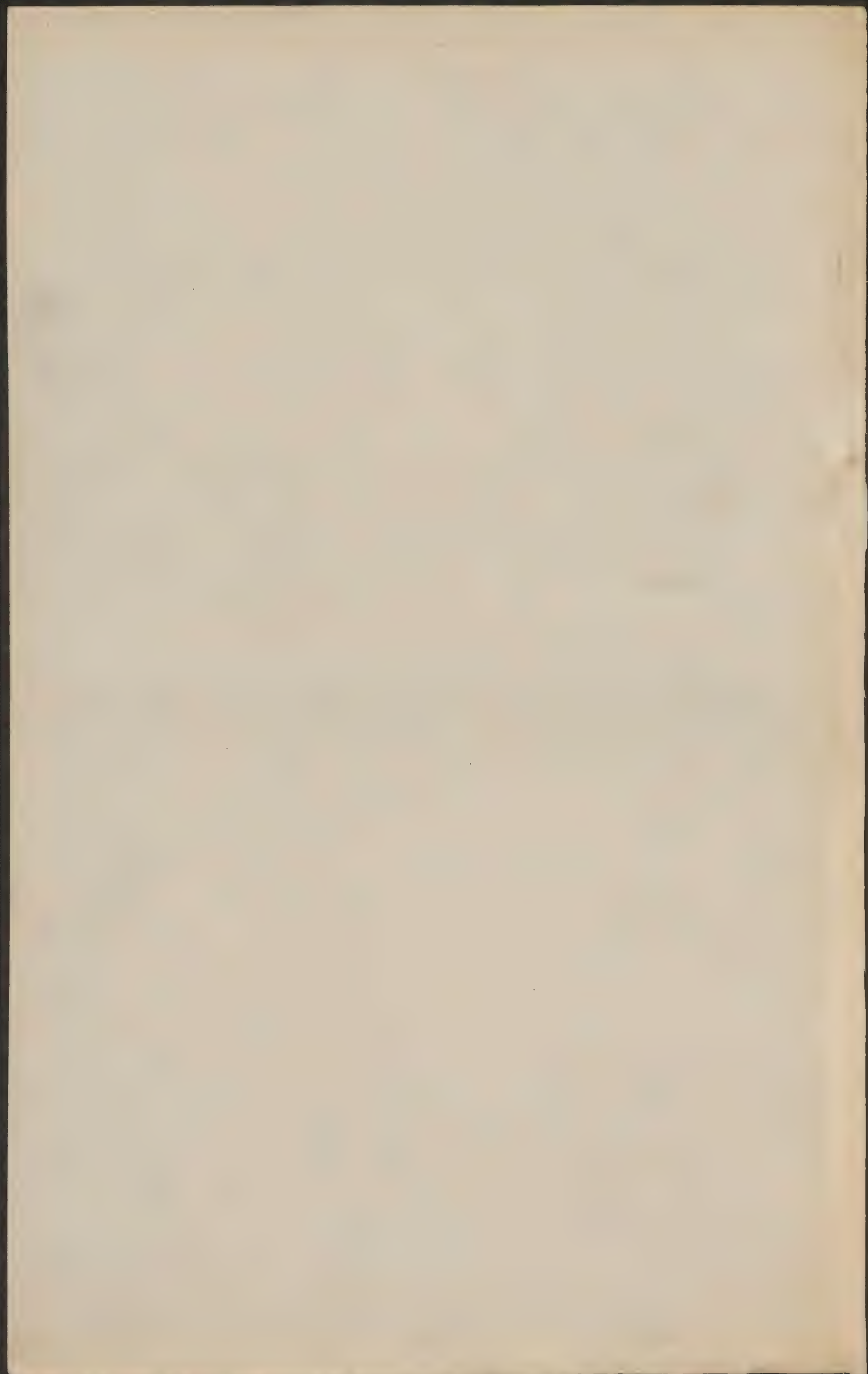
Ob die Korngröße die Wandergeschwindigkeit beeinflusst, hat Quincke nicht eigens untersucht. In diesem Punkte sind dessen Versuche durch neuere Arbeiten wesentlich ergänzt worden, welche an dieser Stelle kurz besprochen werden mögen. So scheint eine Beobachtung von Dutton<sup>1)</sup> die Unabhängigkeit der kataphorischen Geschwindigkeit von der Teilchengröße zu erweisen. Derselbe stellte nach dem Oredig'schen Verfahren drei kolloidale Silber-Suspensionen von verschiedener Teilchengröße her, indem er Bogenentladungen <sup>(unter Anwendung)</sup> von verschiedener Stromstärke zwischen Silberelektroden in Wasser einleitete. Die beobachteten

Die kataphorischen Wandergeschwindigkeiten betrugen  $19.7, 19.6, 19.3 \cdot 10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ , waren also innerhalb der Versuchsfehler gleich. Überdies spricht auch das Entstehen einer scharfen Grenzfläche zwischen Suspension und reiner Flüssigkeit bei der Kataphorese nach <sup>(Whitney u. Blake's)</sup> Dutton's Methode (siehe § 57) für eine gleiche Wandergeschwindigkeit aller Teilchen.

Cotton und Houston<sup>2)</sup> sowie Ridsdale Ellis<sup>3)</sup> bemerken zwar bei Anwendung

<sup>1)</sup> E. F. Dutton, Phil. Mag. 11, 439, 1906. — <sup>2)</sup> A. Cotton u. H. Houston, Journ. chim. phys. 4, 265, 1906 & C.R. 138, 1584, 1904.

<sup>3)</sup> Ridsdale Ellis, Journ. Chem. Soc. 78, 321, 1911.





mikroskopischer Beobachtungsmethoden, dass die Geschwindigkeit von der Teilchengröße abhängt, doch scheint sich dies nur auf die in der Nähe der Wand befindlichen Teilchen zu beziehen. Eine solche Behauptung ist auch nach der Theorie vor auszusagen, denn das homogene Potentialgefälle wird infolge Annäherung eines nicht leitenden Teilchens in der Nähe der Wand modifiziert. Also wird auch die kataphoretische Geschwindigkeit von Teilchen, die sich nahe der Wand befinden, eine andere sein als im Inneren der Flüssigkeit, und zwar muss dieser Unterschied von dem Verhältnis der Teilchengröße zur Entfernung von der Wand abhängen. Eine genauere quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse ist noch ausständig.

§ 20). [Correction infolge Strömung des umgebenden Mediums]. Überdies übt die Wand

noch einen anderen störenden Einfluss aus, den wir schon anlässlich der Quincke'schen Versuche erwähnten. Die derselben anliegende Doppelschicht muss nämlich eine tangentielle Bewegung der äußeren Flüssigkeitsschicht hervorrufen, wie bei gewöhnlicher <sup>elektrischer</sup> Induktion, welche in Folge eines geschlossenen Schalters mit einem Rückströmen der Flüssigkeit im Inneren verbunden sein muss; und diese Strömungen müssen sich über die Eigenbewegung der Teilchen superponieren.<sup>1)</sup>

Eingehendere quantitative Untersuchungen hierüber hat Ridsdale Ellis <sup>(loc. cit.)</sup> angestellt. Dieser Autor hat die Geschwindigkeiten <sup>(V')</sup> von Tröpfchen einer Ölenulose in verschiedenen Tiefen <sup>(x)</sup> innerhalb der 0.6 mm. dicken Flüssigkeitsschicht zwischen Objectträger und Deckglas gemessen und hat dabei folgende Werte gefunden:

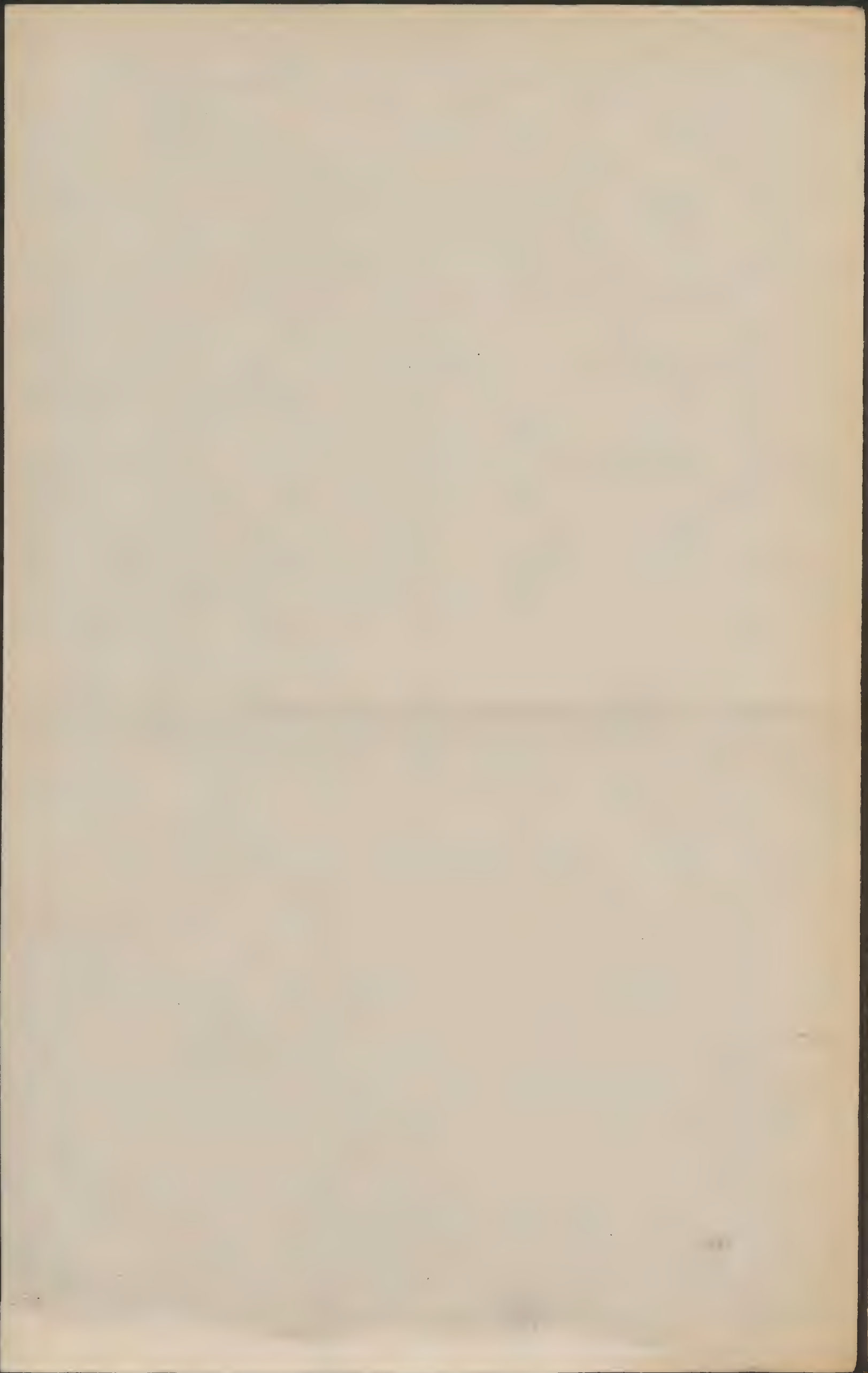
x	0	0.013	0.027	0.040	0.053	0.062	0.133	0.173	0.213	0.267	0.333	mm.
V'	-0.95	-0.66	0.00	+0.55	+0.72	+1.39	+3.00	+4.00	+5.00	+5.40	+5.50	10 <sup>-4</sup> cm/sec.

Ist  $v$  die Geschwindigkeit des Wassers,  $V$  jene der Teilchen relativ gegen das Wasser, so wird die beobachtete Geschwindigkeit  $V' = V + v$ ; da nun  $\int v dx = 0$  sein muss, folgert R. Ellis, dass die wahre kataphoretische Geschwindigkeit  $V$  gleich ist der mittleren Geschwindigkeit

$$V = \frac{1}{2} \int V' dx$$

welche sich durch graphische Integration ermitteln lässt. Anstatt dieser mühsamen Operation benützt aber der Autor in der Folge ein anderes Verfahren, indem er die Geschwindigkeiten  $V$  aus den in der Mitte und an der Oberfläche beobachteten Werten von  $V'$ , welche wir mit  $V'(\frac{1}{2})$  und  $V'(0)$  bezeichnen, mittels der rein

<sup>1)</sup> Cotton und Houston führen (loc. cit.) einige Beobachtungen an, welche sich mit der hier dargestellten Auffassung schwer vereinigen lassen. Weiter Aufklärung ist wünschenswert.





empirischen Formel abgeleitet:

$$(27) \dots V = 0.361 V'(0) + 0.639 V'(\frac{1}{2})$$

Es ist nun leicht, für diesen Fall <sup>nach (13))</sup> eine rationale Formel abzuleiten, wenn man die Gesetze der Strömung zäher Flüssigkeiten zwischen parallelen Wänden heranzieht. Dessen zufolge wird die Geschwindigkeit  $v$  gegeben sein durch:

$$(28) \dots v = v_0 \left[ 1 - 6 \left\{ \frac{x}{d} - \left( \frac{x}{d} \right)^2 \right\} \right]$$

wo  $v_0$  die Geschwindigkeit des Wassers an der Oberfläche,  $d$  die Gesamtdicke der Flüssigkeitsschicht bedeutet. Hieraus folgt:  $V'(0) = V + v_0$ ;  $V'(\frac{1}{2}) = V - \frac{v_0}{2}$ ;

und für den gesuchten Wert  $V$  erhält man die Formel:

$$(29) \dots V = \frac{4}{3} V'(0) + \frac{2}{3} V'(\frac{1}{2})$$

welche im übrigen, entgegen der Ansicht von R. Ellis, unabhängig von der Dicke der Schicht und von der Zähigkeit der Flüssigkeit gelten will. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $V'$  von  $x$  wäre durch eine Parabel dargestellt. Tatsächlich stimmen die Messungen von R. Ellis hiermit nahe überein, so dass man dies wohl als eine schöne Bestätigung der Theorie der elektroviskösen Erscheinungen ansehen kann.

Die Abweichung der Koeffizienten der Formel (27) von (29) dürfte vielleicht auf die vorher erwähnte, die Größe von  $V'(0)$  beeinflussende Fehlerquelle zurückzuführen sein. Daher wäre es wohl zweckmäßiger, die Geschwindigkeit an der Oberfläche  $V'(0)$  (welche sich ohnehin nur durch Extrapolation genau bestimmen lässt) ganz von der Formel auszuschließen und 20. als Grundlage der Berechnung die Geschwindigkeiten in den Tiefen  $\frac{d}{2}$  und  $\frac{d}{6}$  zu benutzen, wofür man erhält:

$$(30) \dots V = \frac{3}{4} V'(\frac{1}{6}) + \frac{1}{4} V'(\frac{1}{2})$$

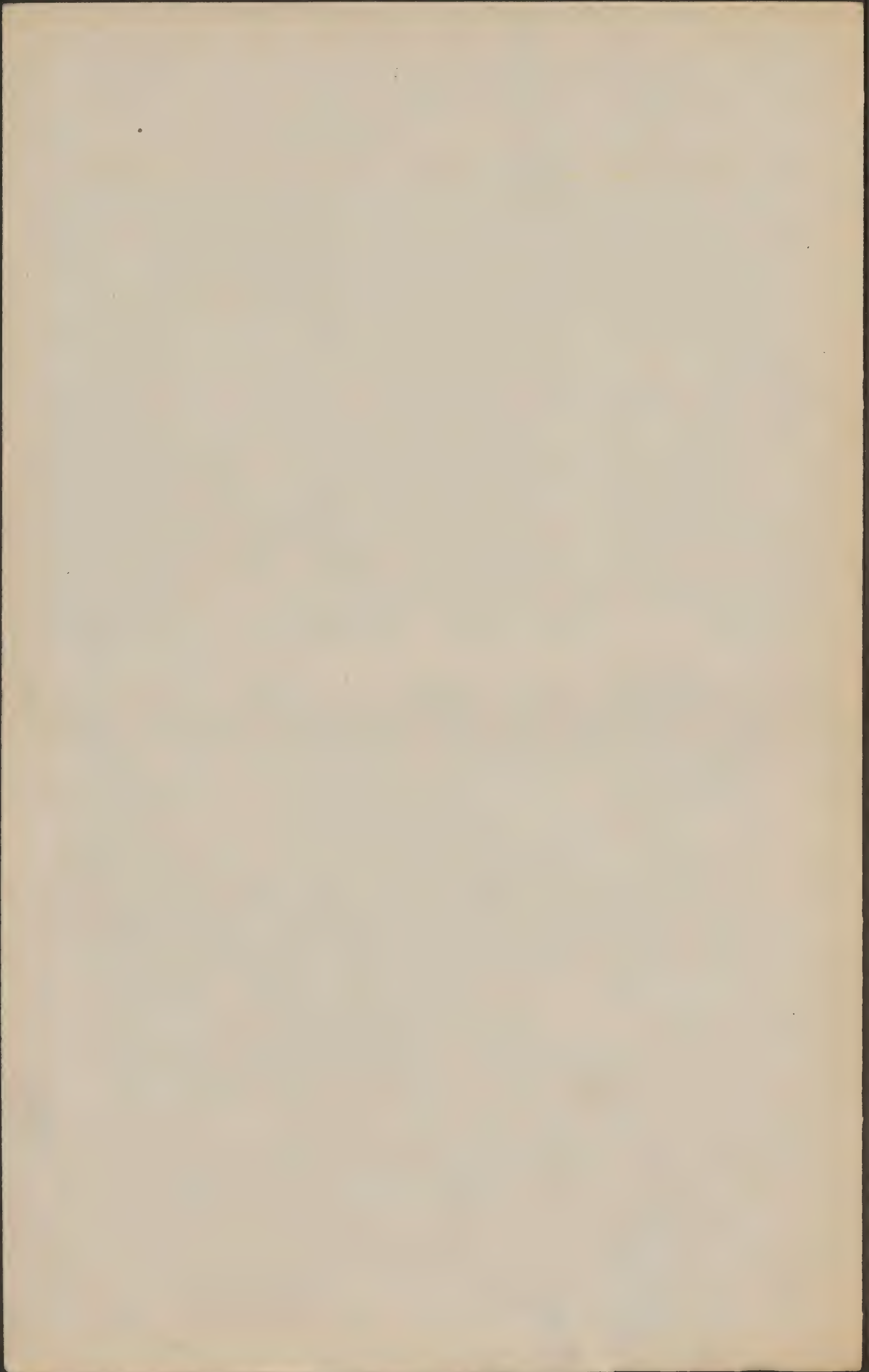
Auch könnte man die Geschwindigkeit einfach in der Tiefe  ~~$x = \frac{d}{6}$~~

$$(31) \dots x = d \left( \frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right)$$

betrachten, wo  $v$  verschwindet und daher direkt  $V = V'$  wird.

Erst diese Untersuchungen haben die Ableitung quantitativ genauer Resultate mittels der mikroskopischen Methode ermöglicht.

Für kreisförmige Röhren würde in analoger Weise folgen, dass die Geschwindigkeit  $V'$  in der Mitte gleich ist der Differenz  $V' = V - v_0$ , an der Röhrenoberfläche gleich der Summe  $V' = V + v_0$ . Auf weite Röhren, wie in Whitney u. Blake, Durston u. A. ~~gehandelt~~ bei ihren Untersuchungen über Kataphorese kolloidaler Lösungen (§ 57)





geachtet, sind diese Formeln wohl nicht anwendbar, da sie eine stationäre lamellare Strömung voraussetzen.

Überraschend ist übrigens die <sup>Reschheit</sup> ~~Unabhängigkeit~~ mit welcher <sup>sich</sup> die kataphoretische Bewegung einstellt; ~~diesbe durch~~ <sup>es ist eine Beobachtung von Cotton u. Mouton, welche</sup> <sup>(loc. cit.) charakterisiert</sup> durch Wechselströme hin und hergehende Bewegungen, durch ein elektrostatisches Drehfeld kreisförmige Bewegungen der Teilchen hervorbrachten.

§ 21). Zusammenhang mit Veränderung der elektrolytischen Ionen. Ein bemerkenswerter Umstand ist, wie Smoluchowski [loc. cit. p. 41] hervorhebt, die Übereinstimmung der Größenordnung der kataphoretischen Geschwindigkeiten mit der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen (und zwar der langsamsten unter denselben).

Im Bestreben einen inneren Zusammenhang beider Erscheinungen herzustellen haben sich manche Autoren (Willster, <sup>W.C.</sup> Lewis, R. Ellis) <sup>1)</sup> verleiten lassen, die elektrische Kataphorese als eine in der <sup>hydrodynamischen</sup> ~~(nach dem Stokes'schen Gesetz)~~ Bewegung elektrisch geladener Tröpfchen in Luft analoge Erscheinung anzusehen, und haben sogar versucht, die elektrischen Ladungen aus dem Stokes'schen Widerstandsgesetz abzuleiten.

Demgegenüber sei auf die fundamentalen Unterschiede beider Erscheinungen hingewiesen: Die von Nellekan <sup>2)</sup> u. A. untersuchten Tröpfchen befinden sich in ionenfreier, isolierender Luft; sie werden dank ihrer statischen Ladung durch das äussere Feld bewegt, wobei die Luft als zähes reibendes Medium wirkt, in welchem ~~das~~ das Stokes'sche Stromsystem <sup>3)</sup>

$$(32) \begin{cases} u = c \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{a^3}{r^3} - \frac{1}{4} \frac{a^3}{r^3} \right) - \frac{3}{4} \frac{c a x^2}{r^3} \left( 1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \\ v = - \frac{3}{4} \frac{c a x y}{r^3} \left( 1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \quad \text{u. s. v.} \end{cases}$$

(in Bezug auf die ruhend gedachte Kugel von Radius  $a$ ) entsteht.

Dagegen ist die Ladung der elektrischen Doppelschicht der von R. Ellis untersuchten, in Wasser suspendierten Öltröpfchen im Ganzen gleich Null. ~~Sie werden nicht bewegt durch die äussere Flüssigkeit~~ Sie bewegen sich dadurch, dass sie die umgebende Flüssigkeit infolge Verschiebung der äusseren Doppelschicht Delegnung aktiv in Bewegung setzen, so dass um die Kugel ein Stromsystem entsteht <sup>4)</sup>.

$$(33) \begin{cases} u = c \left( 1 + \frac{a^3}{2r^3} - \frac{3a^3 x^2}{2r^5} \right) \\ v = - \frac{3a^3 x y}{2r^5} \quad \text{u. s. v.} \end{cases}$$

<sup>2)</sup> R. A. Nellekan, Phys. ZS. 11, 1097, 1910 etc.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Lamb, Lehrb. d. Hydrodynamik 1907 p. 683.

<sup>1)</sup> J. Willster, loc. cit. 559; W. C. Lewis Zbl. f. Chem. u. Ind. d. Elektrolyt. 241, 1909; R. Ellis, Zbl. f. phys. Chem. 28, 321, 1911.







Q39

Q35

Q36

1  
1



$$(34) \dots p_2 - p_1 = \frac{3}{2} \gamma V R \frac{\cos \varphi}{r^2}$$

wo  $V$  die Geschwindigkeit der Kugel,  $R$  deren Radius,  $\varphi$  den Winkel zwischen dem Radiusvector  $r$  und der Bewegungsrichtung bedeutet.

Daher wird das Potential in der Umgebung der Kugel

$$\Phi = \frac{3}{8\pi} \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{r^2} V R^3 \frac{\cos \varphi}{r^2}$$

oder nach Einführung des Stokes'schen Fallgesetzes:

$$(35) \dots \Phi = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi} \frac{R^3 \delta(\rho - \rho') g}{3\gamma} \frac{\cos \varphi}{r^2}$$

Die entstehende elektromotorische Kraft würde somit auf wachsende Entfernung  $r$  von der Kugel rasch abnehmen.

Wesentlich anders steht aber die Sache, wenn die Kugel sich innerhalb einer Röhre bewegt, oder wenn es sich z.B. um eine aus zahlreichen derartigen Kugeln bestehende Suspension handelt. In letzterem Falle ist der wirksame Überdruck gleich dem Gewicht der Kugeln, deren Anzahl  $n$  pro Volumeneinheit sein möge, also würde die pro Längeneinheit der Röhre entfallende Potentialdifferenz betragen:

$$(36) \dots E = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{3\gamma} R^3 (\rho - \rho') g n$$

§ 23). [Versuche von Dorn, Willner, Mikelt]. <sup>solcher kataphoretischen Ströme</sup> Beobachtungen ~~derartigen Erscheinungen~~ sind tatsächlich von Dorn<sup>1)</sup> angestellt worden, welcher Glasperlen oder Sand in einer mit Wasser gefüllten Röhre durch Umlegen derselben niedersinken liess und dabei das Entstehen einer galvanometrisch messbaren Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden konstatierte, welche in mittleren Aussetzstücken <sup>nahe</sup> ~~an~~ den Enden der Röhre eingeschmolzen waren. Das Galvanometer setzte sich mit dem Momente in Bewegung, ~~sowie~~ wo die Teilchen ihre Fallbewegung begannen, und zeigte dabei einen ~~von der~~ <sup>von der</sup> oberen Elektrode ausgehenden Strom an; mit Aufhören der Fallbewegung kehrte es fast vollständig in seine Ruhelage zurück.

Dorn selbst erklärt dies ~~als~~ ganz richtig als die zur Kataphoresis inverse Erscheinung: „die Körperchen sind negativ, die unmittelbar angrenzende Wasserschicht positiv elektrisch; infolge der Bewegung bleiben positiv geladene Wasserteilchen

1) E. Dorn, Wied. Ann. 10, 70, 1880.

u  
u

i  
2  
3

n  
u  
v  
v

1/2  
gr  
W



zurück, während die negative Elektrizität <sup>auf</sup> der vorgehenden Seite des Körperchens dem durchlaufenden Wasser positive Elektrizität entzückt und negative frei macht. Die freigewordenen Elektrizitäten vereinigen sich durch das Wasser und den ~~den~~ Schwannmeter deckt." Leider sind jedoch keine Zahlenangaben vorhanden, welche einen quantitativen Vergleich der Formeln (35) oder (36) ermöglichen würden.<sup>1)</sup>

Was die für die dauernd übrig bleibende Potentialdifferenz anbelangt, so dürfte diese vielleicht der Konzentrationsänderung der spurenmäßig vorhandenen Elektrolyten zwischen oberem und unterem Ende der Röhre zuzuschreiben sein, welche durch die Ströme hervorgerufen werden können.

Später sind analoge Versuche nur noch von Dillitzer<sup>2)</sup> und Näckelt<sup>3)</sup> angestellt worden, jedoch größtenteils mit Benützung von festen Körpern wie Metallpulver, Metallstaub, Metallfolie (meistens Silber) zwischen Elektroden vom gleichen Metall <sup>meist</sup> und in Lösungen von Salzen des benützten Metalls. Dabei erhält man stärkere und länger dauernde Effekte und die Resultate unterscheiden sich, wenigstens bei Näckelt, welcher die Stromzeit kurven graphisch angibt, darin dass <sup>erst</sup> im Momente des Auftreffens auf die untere Elektrode ein Stromstoss erfolgte, welcher dann rasch in einen mehrere Minuten konstanten Wert absank, oder auch dass <sup>zum Momente</sup> von ~~anfang~~ <sup>allmählich</sup> an der Strom (in einem konstanten Wert asymptotisch anstieg.

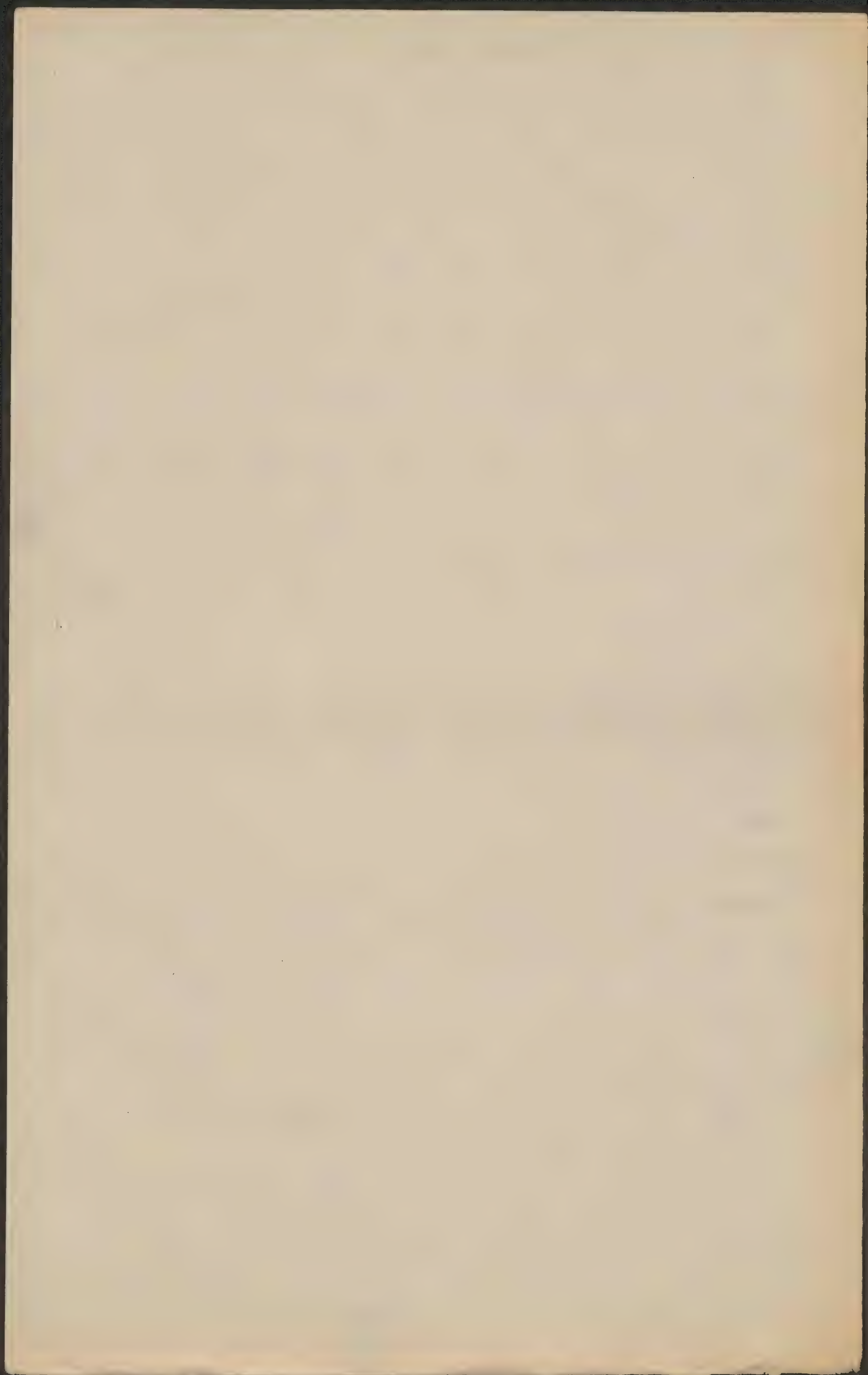
Allerdings war auch die Versuchsanordnung etwas anderes als wie bei Dorn, indem ~~Näckelt~~ Näckelt ein relativ kurzes und weites Rohr benützte, und die Teilchen bis auf die untere Elektrode fielen, was mehr den Bedingungen der Formel (35) entsprechen würde.

Inwiefern diese Versuche sich in die obige Theorie einordnen lassen, ist übrigens noch ganz ungewiss, da in der letzteren die Isolationsfähigkeit der Teilchen eine wesentliche ~~Roll~~ Rolle spielt. Jedenfalls ist der ~~Stromfluss~~ <sup>katharische</sup> Strom nur während des Fallens tätig, und können die nachher andauernden Stromreste wohl nur auf sekundären Konzentrations- und Polarisations-Erscheinungen beruhen.

Siehe übrigens betreffs Einflusses der Elektroden § 35, betreffs Dillitzer's Theorie § 31, 66, 68.

<sup>1)</sup> Im Falle der Gasperlen handelt es sich übrigens sicher um turbulente Bewegungen, welche ausserhalb der Gültigkeitsgrenzen jener Formeln stehen. Vgl. § 34. — <sup>2)</sup> J. Dillitzer, Ann. d. Phys. 11, 921, 937, 1903;

Wien. Ber. (2a) 113, 861, 1904. — <sup>3)</sup> E. Näckelt, Dissert. Dresden 1909; H. Frommlich u. E. Näckelt, Zs. f. Elektroch. 15, 165, 1909.











aus demselben kein direkter Anhaltspunkt zur Entscheidung zwischen den beiden Anschauungen gewinnen, so lange (9-12) nicht auf andere Weise bestimmt wird.

~~Der~~ Der Unterschied beruht in Grunde darauf, dass Helmholtz einen kontinuierlichen Übergang (des Bewegung- und Ladungszustandes) annimmt, Lamb dagegen einen diskontinuierlichen. Würde die Dicke der Doppelschicht kleiner sein als Moleküldimensionen, <sup>(wahrscheinlich)</sup> so wäre ~~Lamb's~~ Lamb's Berechnungsmethode passender, ist sie dagegen erheblich größer, so wird Helmholtz's Anschauung der Wahrheit näher kommen. Da wir aber bezüglich jener Größe bisher auf sehr unsichere Vermutungen angewiesen sind, kann man vor vornherein keine Entscheidung fällen.<sup>1)</sup> Gewissen später näher zu entwickelnden Anschauungen Frummke's zu Folge würde allerdings die Helmholtz's Theorie besser entsprechen.

Übrigens hat Helmholtz, wie schon bemerkt wurde, selbst auch die Möglichkeit einer Gleitung ins Auge gefasst und hat für den elektromagnetischen Druck an Stelle von (15.) die allgemeine Formel abgeleitet:

$$(39) \dots P = \frac{2K(\varphi_1 - \varphi_2 + \int \frac{\partial \varphi}{\partial N}) E}{2(R^2 + 4R\xi)}$$

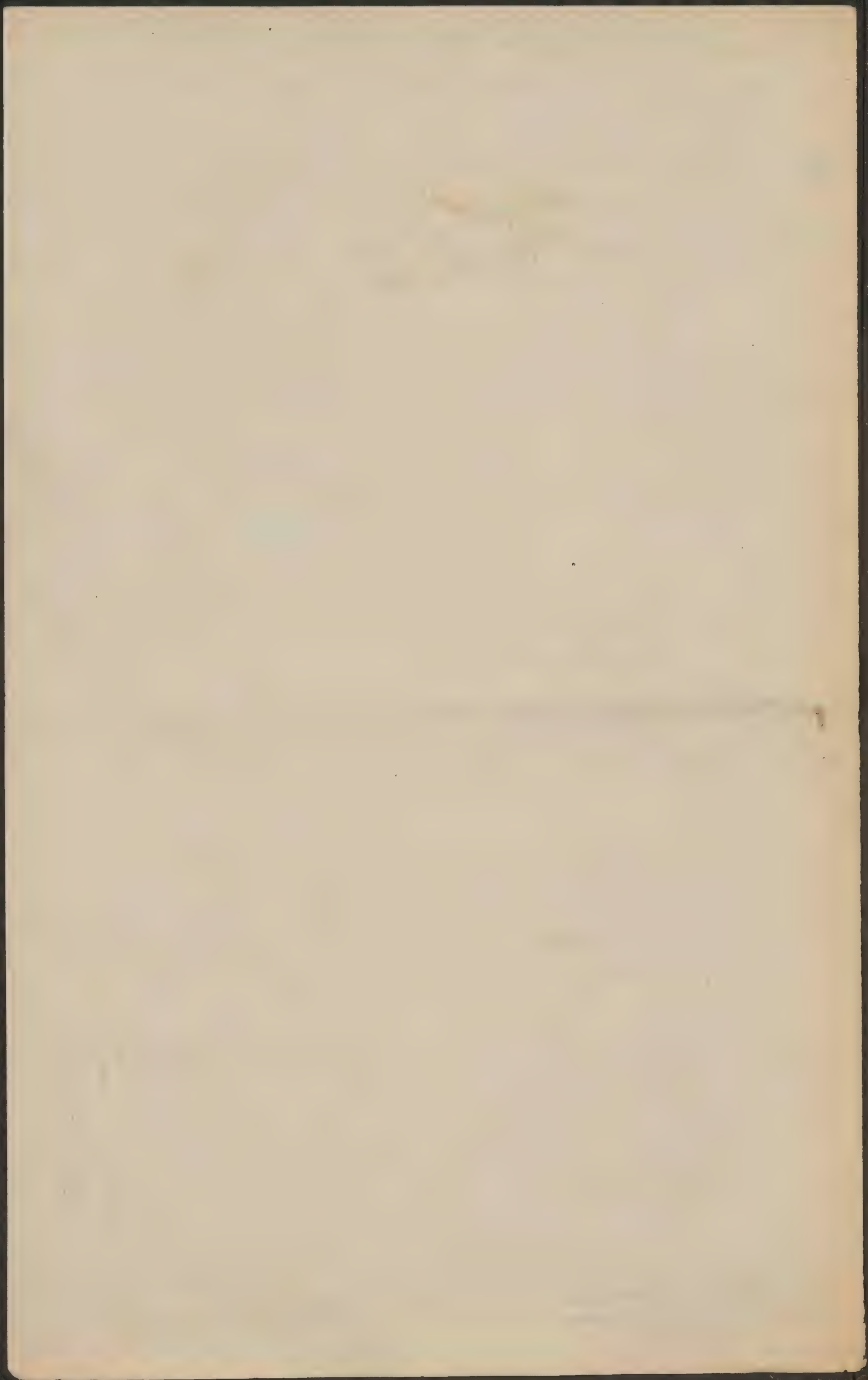
Dass Quincke's Versuche umgekehrte Proportionalität mit  $R^2$  ergeben haben, sah er jedoch als Beweis dafür an, dass der Gleitungs-Koeffizient  $\xi$  gleich Null sei. Nun ist es ja allerdings möglich, dass die Größe  $4\xi$  gegenüber  $R$  verschwindet, und dass trotzdem das Glied  $\int \frac{\partial \varphi}{\partial N}$  in Zähler ausschlaggebend auftritt.

Andererseits ist aber zu bemerken, dass bisher ein Gleiten von tropfbaren Flüssigkeiten längs fester Wände noch nie einwandfrei konstatiert worden ist,<sup>2)</sup> dass selbst für die kleinsten von Terrin untersuchten Kugeln sich das Stokes'sche Widerstandsgesetz gültig erwiesen hat, und dass sogar die Anwendung auf elektrolytische Ionen zu ~~ähnlichen~~ Resultate ergibt, die der Eisenwanderung nach Wertig sind.

<sup>sind</sup> ~~ist~~ also die auf Continuität beruhenden hydrodynamischen Gleichungen ~~zu~~ für <sup>angewendet anwendbar</sup> Flüssigkeiten ~~noch keine richtigen~~ Resultate, selbst falls es sich um Bewegungen innerhalb von Substanzen handelt, die unendlich größer sind als Moleküldimensionen.

1) Siehe gegen die neuesten Versuche von Stock § 37 (Nachtrag)

2) Die entgegen gesetzten Resultate von Helmholtz und Ostrowski werden heute nicht anerkannt. Vgl. Drillonin, Leçons sur la viscosité Paris 1907; Arnold Phil. Mag. 22, 755, 1911. Für Gase ist allerdings die ~~gleiche~~ Gleitung sicher nachgewiesen und quantitativ gemessen.





Da übrigens die Formeln der Helmholtz'schen Theorie einfacher sind als die der Lamb'schen Theorie, welche den vollständig unbestimmten Koeffizienten  $\frac{1}{d}$  enthalten, erscheint es naturgemäss, sich an diese erstere zu halten, solange nicht ihre Unhaltbarkeit nachgewiesen ist. Auch <sup>können</sup> ~~ist~~ die Tatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen sich fast constante <sup>(Stützhalden)</sup>  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  ergeben, <sup>als</sup> ~~ein~~ für jene Formeln sprechender Wahrscheinlichkeitsgrund, <sup>angesehen werden</sup> ~~da~~ dasselbe <sup>sonit</sup> tatsächlich die Abhängigkeit von der Lösigkeit richtig <sup>an</sup> darstellen. (Vergl. § 29).  
scheinen

#### IV. Weitere Prüfungen der theoretischen Formeln.

§ 26). [Versuche von Dorn]. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist eine Prüfung der Theorie im Bereiche der hier behandelten Erscheinungen nur insofern ausführbar, dass man für bestimmte Flüssigkeiten und Wandsubstanzen die Werte  $K(\varphi_1 - \varphi_2)$  [resp.  $\frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{d}$  nach Lamb] aus Messungen berechnet, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt sind, und dieselben unter einander vergleicht. Insbesondere handelt es sich um den Vergleich <sup>(mittels der Methode der)</sup> der ~~Wasserströmung~~ (Elektrosmose und <sup>der</sup> ~~Stromungsströme~~ erhaltenen Resultate.

Da nun die früher erwähnten Versuche von Clark und Haga über Strömungsströme die Berechnung jener Größen nicht ermöglichten und auch in Folge Abweichung vom Poisson'schen Gesetz Messungen ergaben, stellte Dorn <sup>(elektromotorische)</sup> weitere Messungen <sup>an</sup> ~~über Strömungsströme an, die durch~~ <sup>an</sup> ~~Durchpressen von Wasser durch Glaskapillaren~~ <sup>erzeugten elektromotorischen Kraft an, wobei auch die Leitfähigkeit und die über-</sup> <sup>tritten der Flüssigkeitsmenge bestimmt wurden.</sup> Nachstehend geben wir die aus den Versuchsresultaten nach Formel (22) berechneten  $\varphi_1 - \varphi_2$  <sup>(mittels)</sup> wieder, wobei auch Länge, Weite der Röhren, <sup>der</sup> ~~angewendete Druck und der~~ <sup>spez. Widerstand</sup> ~~gemessene~~ <sup>Leitfähigkeit</sup> angegeben sind:

$l$ (mm)	$2r$ (mm)	$P$	$6 \cdot 10^8$	$(\varphi_1 - \varphi_2) \cdot 10^2$ Volt
501	0.46	887		<del>5.33</del> 5.33
300	0.26	849		5.29
"	"	995		5.57
501	0.46	990		5.56
"	"	999		5.43
"	"	1010		5.32
138	0.21	1004		5.79

Eine andere Versuchsreihe bezog sich auf galvanometrische Messung des Strömungsstromes und der durchfließenden Wassermenge, woraus sich die Gröen  $\varphi_1 - \varphi_2$  nach Formel (21) berechnen lässt. Diese Messungen ergaben nur bei den engen Kapillaren, für welche das Poisson'sche Gesetz giltig war, <sup>(überbestimmte)</sup> ~~unmögliche~~ Werte:  
~~7.00~~  $\varphi_1 - \varphi_2 = 7.00, 6.78, 6.20, 5.87 \cdot 10^{-2}$  Volt

E. Dorn, Wied. Ann. 9, 513, 1870; 10, 46, 1870; 11, 20, 1871; 12, 149, 1871; 13, 149, 1871.

8

9  
2



Die erste Versuchreihe erweist deutlich die Einflussigkeit der Röhrenweite und Länge (für enge Kapillaren) und im Ganzen 33  
~~bestimmt~~ der Wert für  $(q_1 - q_2)$  tatsächlich mit dem von Quincke aus

Stigbmessungen erhaltenen 0.052 Volt genügend überein.

§ 27). [Versuche von Saxén]. Nach entwerfender erscheint es an demselben Diaphragma  
 beide Erscheinungen, die Elektromose wie auch den Strömungsstrom zu messen,  
 wie dies Saxén<sup>1)</sup> getan hat. Es folgt dafür aus den Gleichungen (23)(25) die Beziehung:

$$\frac{M}{J} = \frac{E}{P}$$

Es wurde also bei einer und derselben Tonzelle einerseits das durch den  
 Strom  $J$  transportierte Flüssigkeitsvolumen  $M$ , andererseits die durch den  
 hydrostatischen Druck  $P$  bedingte Potentialdifferenz  $E$  gemessen. ~~Langsam~~  
 Um dabei den Einfluss der Polarisation auszuschließen, wurden Elektroden aus  
 demselben Metall verwendet, dessen Salzlösung ~~betrachtet~~ <sup>verwendet</sup> wurde.

So ergaben sich ~~für~~ ~~folgende~~ Werte:

Salz	Konzentration	$M/J$	$E/P$
$ZnSO_4$	0.75	0.3817	0.3790
	1.00	0.3461	0.3438
$CuSO_4$	1.00	0.2850	0.2852
	2.00	0.2329	0.2371
$CdSO_4$	0.50	0.5823	0.5880
	1.00	0.1157	0.1153

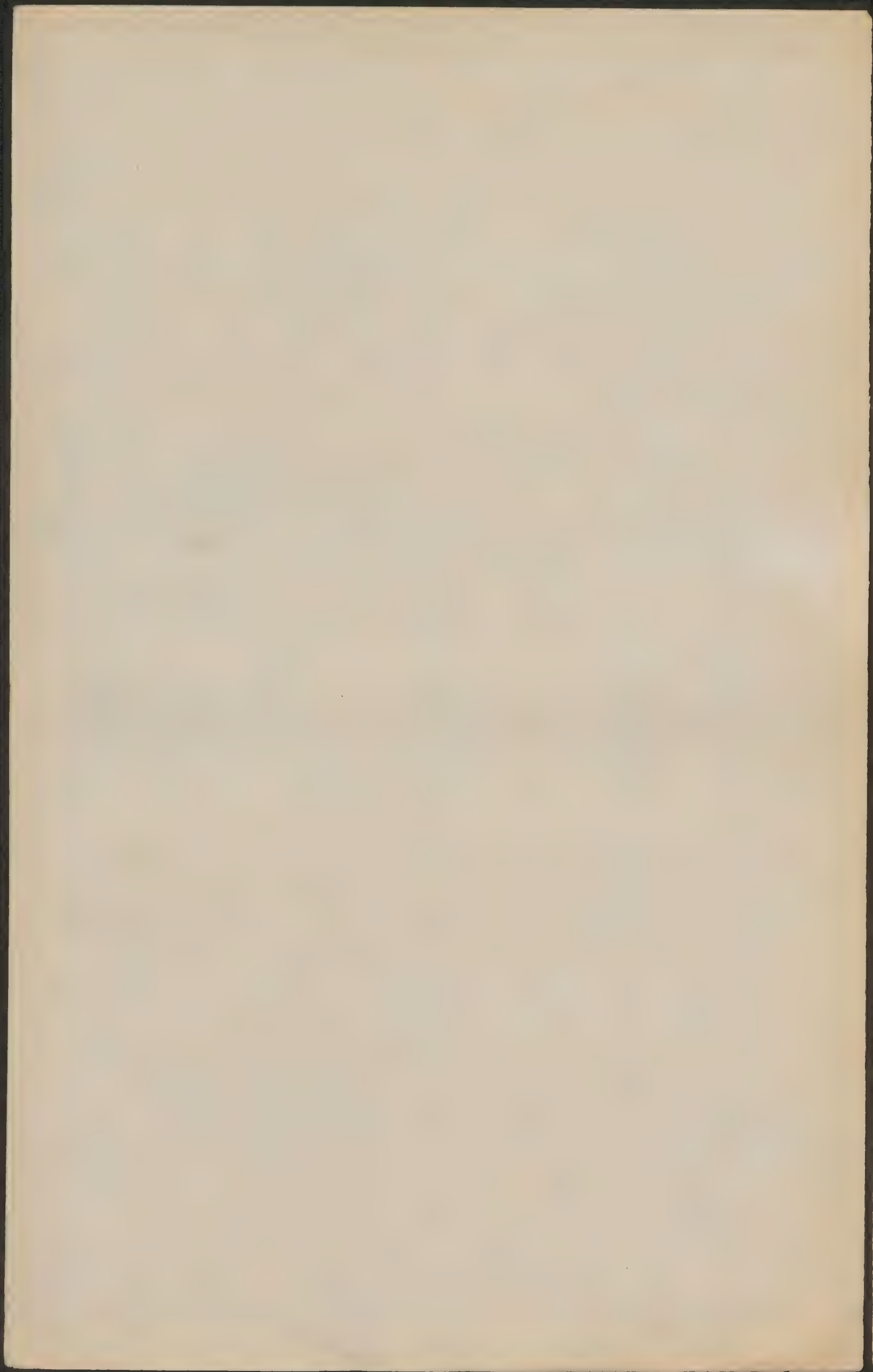
Die Übereinstimmung der Zahlen der 3. und 4. Columna ist also fast vorzüglich.

Bei Verwendung destillierten Wassers gelang es nicht, eine analoge Übereinstimmung  
 zu erzielen, wohl deshalb weil ~~die~~ die Leitfähigkeit zu sehr von kleinen  
 Verunreinigungen des Tonen beeinflusst war, vielleicht auch wegen ungenügender  
 Elimination der Polarisation.

§ 28). [Cruse's Versuche über Elektromose, ~~eben~~ durch Ton diaphragmen, Abhängigkeit  
 von Temperatur und Stromstärke]. Diese Schärffigkeit, bei Anwendung von Ton diaphragmen  
 und destillierten Wasser constante Werte zu erzielen, haben alle Beobachter bemerkt  
 (~~ebenso~~ <sup>ebenso</sup> Wiedemann, Quincke, Fremd), insbesondere auch Cruse<sup>2)</sup>, welcher speziell  
 den Einfluss von Temperatur und Stromstärke auf die elektromotische Überführung  
 destillierten Wassers durch <sup>Ton-</sup>Diaphragmen ~~und~~ (Tonzellmasse) studierte. Cruse fand,

1) U. Saxén, Nord. Ann. 47, 46, 1892.

2) A. Cruse, Phys. Z. S. 6, 201, 1905; Disert. Göttingen 1905.





den erst nach stundenlangem Stromdurchgang sich constante Werte der Elektromotivkraft einstellen, ~~die von ihm beobachtete Abhängigkeit~~ <sup>und dass</sup> diese Endwerte von der Temperatur des Wassers und der Stromstärke sehr stark abhängen. Diese Tatsache ~~erweckte in ihm~~ <sup>erweckte in ihm</sup> starke Zweifel an der Gültigkeit der Formel (23) und überhaupt an der ~~Richtigkeit~~ <sup>Durchführung</sup> der Helmholtz'schen Theorie. Seinen Messungen zufolge würde die sogen. Wiedemann'sche Constante, d. i. die pro Strominheit überföhrte Wassermenge  $M/g$  mit zunehmender Temperatur <sup>0</sup> bis zu einem Maximum (bei 35-40°) anwachsen und dann wieder abnehmen, wie dies die folgenden, einer Versuchsreihe entnommenen Werte der pro Sekunde mittels eines Stromes von 1 Amp. überföhrten Wassermengen (in cm<sup>3</sup>) illustriren:

$\theta$	19.45	24.16	30.97	36.0	40.21	49.86	65.81
$M/g$	6.24	9.26	9.95	10.27	9.54	6.17	4.45

2). dasselbe wäre nur für kleine Stromstärken wirklich constant, würde aber für grössere Stromdichten zu einem Maximum zunehmen, um dann bei weiterer Steigerung wieder rapid abzunehmen. Letztere Erscheinung wäre in offenbarem Widerspruch mit der Theorie und Cruce meint, dass sie auf ~~der~~ äusseren Reibung resp. Leitung beruhe.

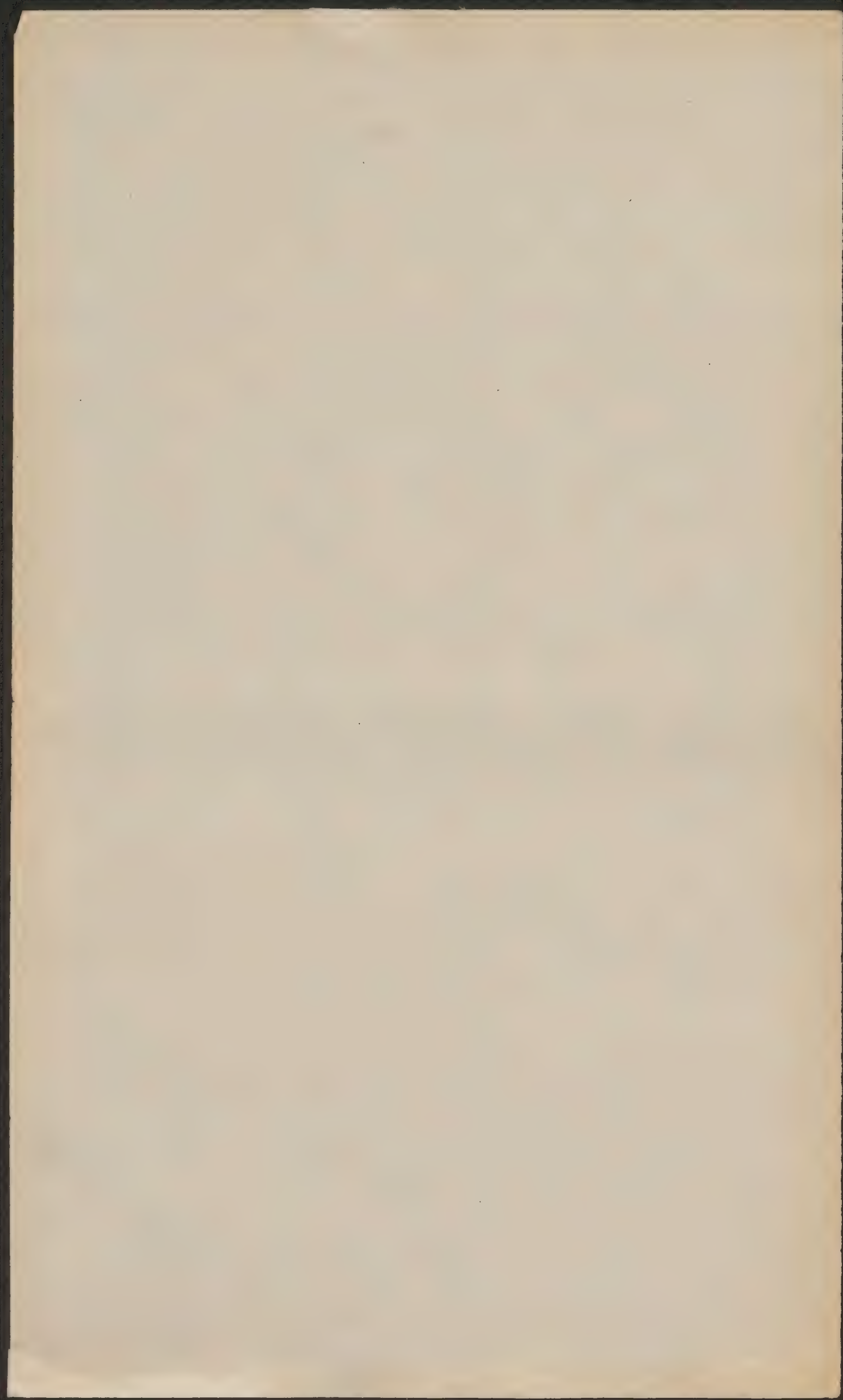
Dagegen hat jedoch Smoluchowski<sup>1)</sup> darauf hingewiesen:

1). dass ein ganz analoger Temperaturgang sich auch aus der Formel (23) ergibt, selbst unter Annahme eines constanten  $(\varphi_1 - \varphi_2)$ , wenn man die Veränderlichkeit der Zähigkeit  $\eta$  und des spezifischen Widerstandes  $\rho$  (geschätzt nach den von Cruce gemessenen Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden) berücksichtigt.

2). dass die scheinbare Abhängigkeit jener Werte von der Stromstärke sich auf die Erwärmung des Wassers im Diaphragma zurückführen lässt, welche für grössere Stromstärken (bis über 1.6 Amp.) sehr beträchtlich war.

Es lässt sich also aus jenen Ergebnissen durchaus kein Einwand gegen die Helmholtz'sche Theorie ableiten. Übrigens dürfen dieselben nicht auf andere Flüssigkeiten verallgemeinert werden, indem z. B. für stark dissoziierte Elektrolyte zu erwarten steht, dass der Koeffizient  $\frac{\rho}{\eta}$  von der Temperatur ziemlich unabhängig ist.

<sup>1)</sup> N. v. Smoluchowski, Phys. Zs. 6, 529, 1905.





§ 29). <sup>Weitere Versuche über (und deren Zusammenhang mit)</sup> ~~Temperatur-Einfluss~~ <sup>Änderung d. Zähigkeit</sup> ~~Wasser~~ <sup>Wasser</sup> In Bezug auf den Einfluss der Temperatur sei auch eine Beobachtung von Perrin angeführt, <sup>1)</sup> derenfolge die durch eine gegebene elektromotorische Kraft durch ein Schwefel diaphragma überführten Wassermengen von 0° bis 32° sich genau umgekehrt verhalten wie die Zähigkeit des Wassers, welche in diesem Intervall auf die Hälfte herabsinkt. Auch hier würde sich also  $K(\varphi_1 - \varphi_2)$  als ~~unabhängig~~ von der Temperatur ziemlich unabhängig ergeben. Die gleiche Bemerkung machen Cameron u. Öttinger <sup>2)</sup> in der später noch zu besprechenden Arbeit ~~betrifft~~ <sup>betrifft</sup> der Potentialdifferenz  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  für Glas -  $\frac{1}{5000}$  norm. Lösung KCl, innerhalb Temperaturen 21° - 32°.

Die genauesten bisher gehörigen Messungen sind aber wohl jene von Durton, <sup>3)</sup> welcher die kataphoretische Schwimmigkeit von Silberteilchen in Wasser bestimmte. Er fand bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte der ~~schwachen~~ <sup>schwachen</sup> Schwimmigkeit:

$\theta$	$V \cdot 10^5$	$\eta \cdot 10^4$	$\eta V \cdot 10^7$
30°	154. <del>7</del>	162	24.5
29	156	153	23.7
11.0	19.6	128	25.1
21.0	25.3	99.2	25.0
31.0	30.1	79.7	24.0
40.5	37.2	65.8	24.5
5	5	5	5

Aus der bemerkenswerten Konstanz der Werte des Produkts  $\eta V$  folgt nach Formel (20) <sup>P</sup> tatsächlich eine recht angenäherte Unveränderlichkeit der Potentialdifferenz der Doppelschicht.

#### [Nachtrag]

In diesem Zusammenhang seien auch Versuche von Öttinger <sup>4)</sup> erwähnt, welche sich auf die Erzeugung von Strömungsströmen mittels Durchströmen von Zuckerslösungen durch Glaskapillaren beziehen. Als Beispiel diene die nachstehende Tabelle, welche folgende Angaben enthält: die ungefähre Konzentration der angewandten Zuckerslösung, die gemessene Zähigkeit  $\eta$  derselben, die beobachtete Potentialdifferenz  $E$  und den Quotienten derselben durch den angewandten Druck  $P$ , multipliziert mit der Zähigkeit  $\eta$ :

Konz.	$\eta$	$E$	$E\eta/P$
40 Proz.	0.17	0.903	$2.21 \cdot 10^{-2}$
20	2.47	2.632	$2.01 \cdot 10^{-2}$
10	1.64	4.384	$2.19 \cdot 10^{-2}$
5	5	5	5

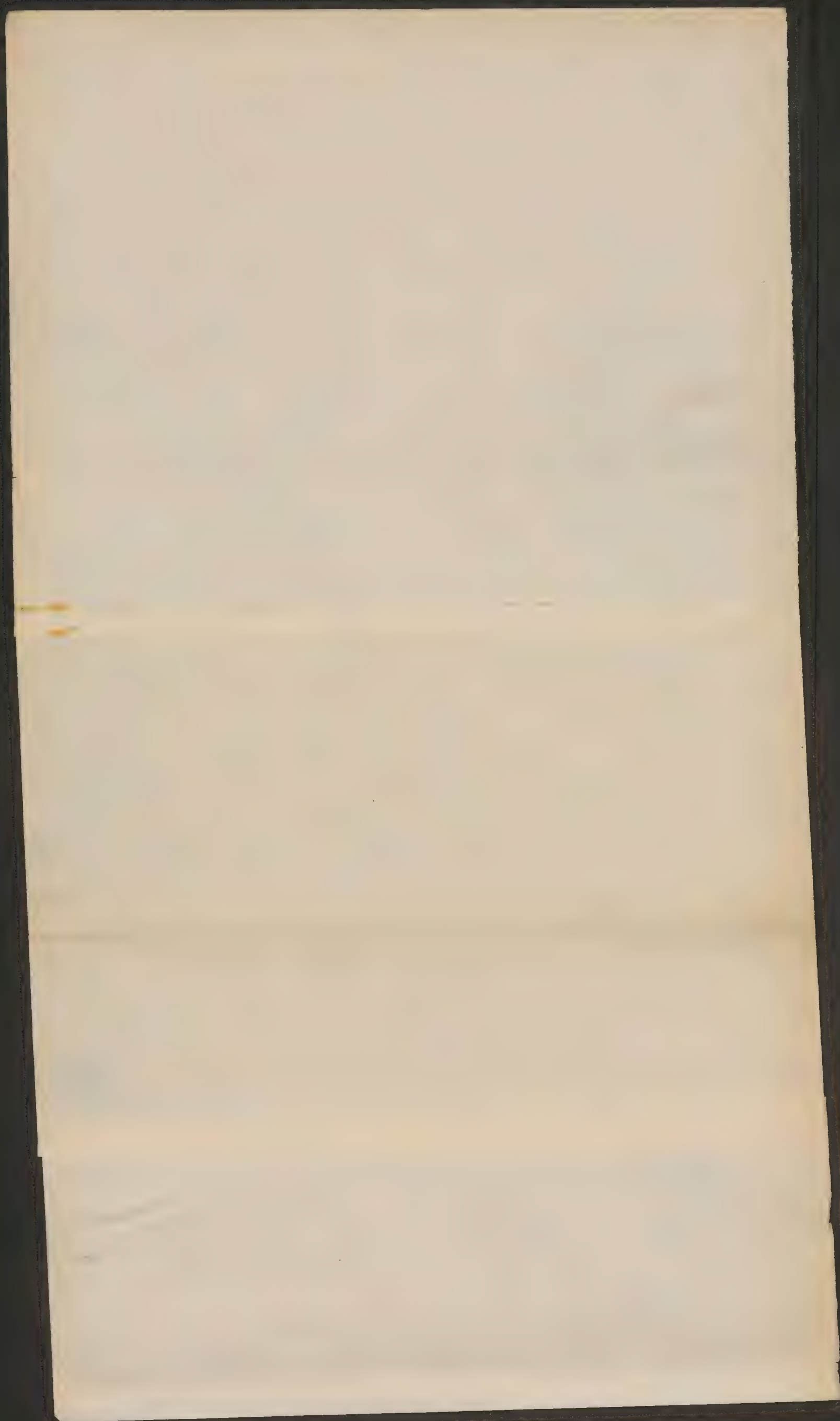
Die ~~Werte~~ <sup>fast das ganze</sup> Konstanz der Werte der letzten Reihe <sup>(weist darauf hin, dass)</sup> die Potentialdifferenz  $\varphi_1 - \varphi_2$  in diesem Falle von der Konzentration nicht merklich abhängt. Dies gilt jedoch nur für den Fall, dass die Lösung sorgfältig von Kohlensäure befreit waren; sonst verursachen die ~~infolge~~ <sup>infolge</sup> letzterer bewirkten Änderungen der Leitfähigkeit erhebliche Störungen. Auch dann blieb aber der Wert  $E\eta/P$  <sup>(trotz des grossen Unterschieds der Werte von  $\eta$  und  $E$ )</sup> merklich constant, was mit der Formel (22) in bestem Einklang steht.

§ 30). Proportionalität der elektromot. Kraft mit d. hydrostatischen Druck, Cameron u. Öttinger, Riety. Als Bestätigung der theoretischen Formeln ~~aus~~ können über die noch Messungen angeführt werden, welche unlängst anderer, später noch ausführlich zu besprechender Untersuchungen ausgeführt wurden, aber nebstbei <sup>(die Zähigkeit)</sup> (einiger der von Quincke und Dorn erhaltenen Ergebnisse in erweitertem Umfang erwiesen haben.

So haben Cameron und Öttinger die durch ~~ausgeföhrte~~ <sup>ausgeföhrte</sup> Strömen von Wasser durch eine Glaskapillare (0.65 mm Weite) hervorgebrachte elektromotorische Kraft gemessen, wobei sie sowohl den angewandten Druck auch (durch passende Verbindung der vier in die Röhre eingeschnittenen Elektroden  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) die wirksame Länge der Kapillaren

<sup>1)</sup> J. Perrin, Journ. chim. phys. 2, 618, 1904. — <sup>2)</sup> Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909.

<sup>3)</sup> E. F. Durton, Phil. Mag. 17, 587, 1909. — <sup>4)</sup> E. Öttinger, Phys. Zs. 13, 270, 1912.





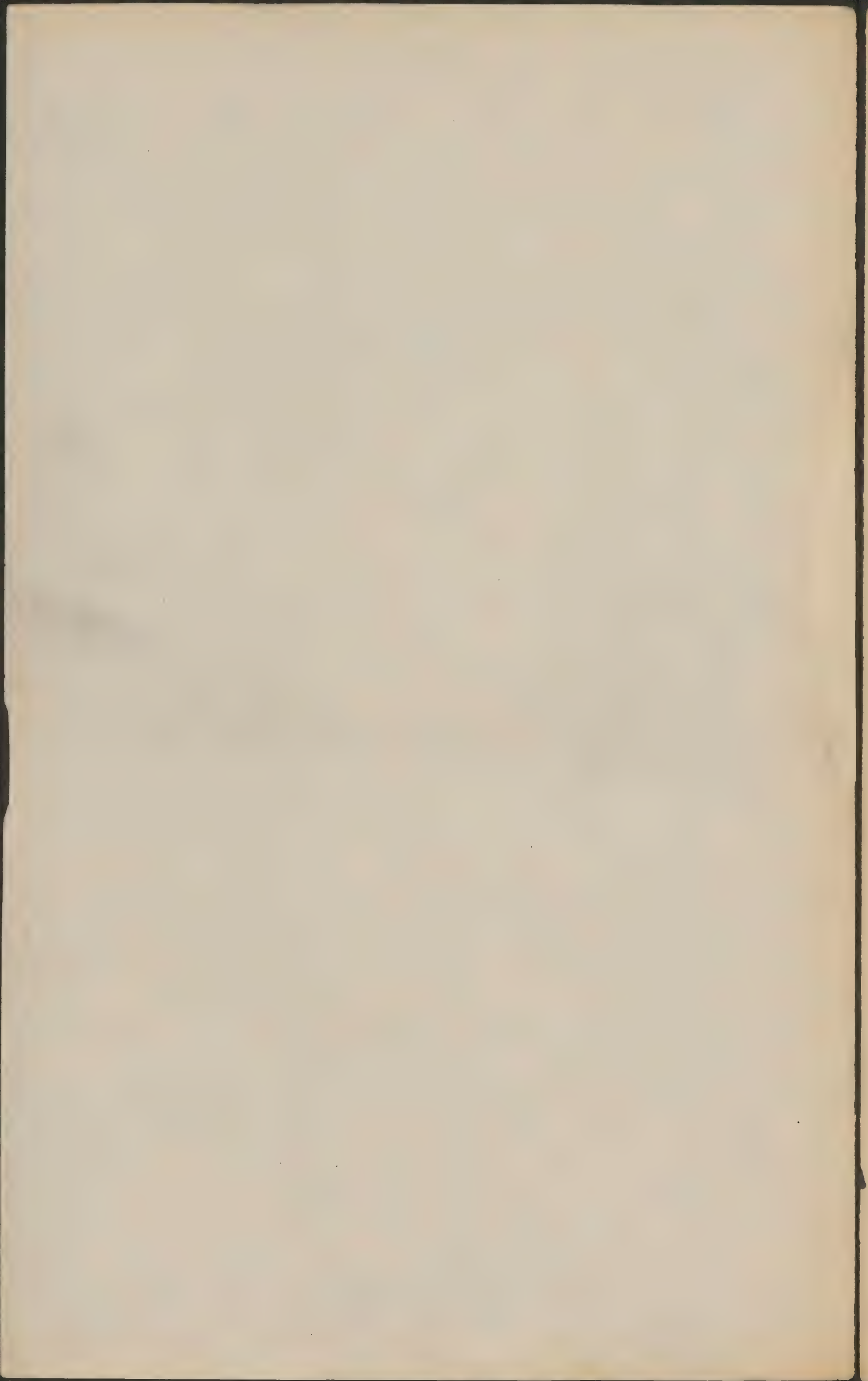
variierten. Die nachstehende Tabelle, in welcher  $A$  den Gesamtdruck untersteht an  
 (in mm. Quecksilber)  
 dem Ende der Kapillare,  $P$  den davon auf das Stück zwischen den Elektroden  
 (in Volts)  
 entfallenden Teil,  $E$  die beobachtete elektromotorische Kraft (Tensimeter), beweist  
 trotz-~~dem~~ Konstanz des Verhältnisses  $\frac{E}{P}$ , soweit dies bei den mannigfachen  
 Fehlerquellen ~~zu~~ (Unregelmäßigkeiten der Einschnitzung stellen, Veränderung der  
 Leitfähigkeit des Wassers) zu erwarten war:

$A$		$P$	$E$	$E/P \cdot 10^3$
249.5	$\alpha\beta$	57.4	0.398	6.94
249.8	$\beta\gamma$	89.8	0.571	6.36
249.1	$\alpha\gamma$	146.7	0.971	6.62
249.6	$\rho\delta$	152.6	0.959	6.27
249.3	$\alpha\delta$	208.7	1.351	6.47
280.9	$\alpha\beta$	87.6	0.593	6.76
281.6	$\rho\delta$	96.1	0.490	5.70
280.7	$\beta\gamma$	136.8	0.815	5.96
281.3	$\alpha\gamma$	224.5	1.400	6.23
282.0	$\rho\delta$	233.4	1.307	5.60
282.2	$\alpha\delta$	321.3	1.914	5.96
575.0	$\alpha\beta$	132.2	0.833	6.30
567.7	$\rho\gamma$	204.6	1.197	5.87
594.4	$\alpha\gamma$	350.0	2.100	6.00

Die Werte der Röhren war übrigens schon nahe der Grenze gelegen, wo das Poisson'sche  
 Gesetz seine Gültigkeit verliert. Innerhalb noch weiterer Grenzen wird die Proportionalität  
 der elektromotorischen Kraft mit dem Druck ~~noch~~ in einer Vermehrung von Riety<sup>1)</sup>  
~~noch~~ über Stromungsströme nachgewiesen, welche dieser Beobachter mittels Durch-  
 pressens einer 10% Lösung von  $\text{CuSO}_4$  (mittels eines Coillet's-Apparates) durch  
 sehr dünne Glaskapillaren erzeugte:

$P$ Atmosph.)	5	10	15	25	35	52.5	70	85	90
$E$ Volt. $10^3$	1.86	3.7	5.5	9.3	13.0	18.6	24.2	27.9	29.8
$\frac{E}{P} \cdot 10^4$	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5	3.5	3.3	3.3

1) L. Riety, C.R. 152, 1375, 1911.



6  
3

7  
2  
10



## V Weitere Bemerkungen über die Doppelschicht Theorie.

§ 31. [Dillitter's Kritik der Theorie Helmholtz's] Als Abschluss dieses die formale Seite <sup>(der elektromagnetischen)</sup> ~~der~~ Erscheinungen behandelnden Teiles mögen noch einige theoretische Bemerkungen betreffs einzelner Punkte der Theorie eingefügt werden.

So hat Dillitter <sup>1)</sup> gewisse Bedenken gegen die Helmholtz'sche Auffassung der Doppelschichten vorgebracht. Nach Helmholtz würde eine elektrische Doppelschicht im Ganzen die Ladung Null besitzen, indem die Dichten der beiderseitigen entgegengesetzten Elektrostatiken ~~gleich~~ gleich gross sind, und infolge dessen würde sie keinerlei elektrostatische Fernwirkung ausüben. Dillitter's Einwände gegen Helmholtz's Erklärung der elektrischen Kataphorese dürften wohl auf Missverständnissen beruhen. Dillitter meint, dass sich die Kataphorese kleiner Teilchen und verwandte Erscheinungen nur dann befriedigend erklären lassen, wenn man annimmt, dass die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander nicht gleich sind. Der übrig bleibende Überschuss der einen Ladung würde dann den Bewegungsantrieb im elektrischen Felde ~~vermitteln~~ vermitteln, wie wenn es sich um grosse Ionen handeln würde. Wie aus § 18 hervorgeht, ist eine solche Annahme zur Erklärung der Kataphorese durchaus nicht erforderlich, aber es lohnt sich wohl rather zu untersuchen, ob sie zulässig ist.

Soweit es sich um Elektrosmose oder Strömungsströme handelt, in welchen ja das äussere Gefäss ruhend vorausgesetzt wird, scheint es für die Gültigkeit der Formeln (14) (17) (22) ganz unerheblich zu sein, ob die entgegengesetzten Ladungen der Doppelschicht einander gleich sind oder nicht; es würde das nur die Potentialverteilung im äusseren Raum beeinflussen. Dagegen müsste <sup>der Unterschied</sup> ~~bei~~ bei der Kataphorese suspendierter Teilchen zum Vorschein kommen, da dann ausser der durch (26) gegebenen Drehwindigkeit, welche von der gegenseitigen Verschiebung der beiden Delegungen herrührt, noch eine Translation der Teilchen als Ganzes, sammt den anliegenden Flüssigkeitsteilchen infolge der überschüssigen Ladung stattfinden müsste.

Setzen wir 20. der denselben Kugelgestalt voraus, so würde der Ladungsüberschuss offenbar der Kugeloberfläche proportional sein, während der Reibungs Widerstand ~~wie~~ nach Stokes' Seite  $6\pi\eta V$  betragen würde. Somit würde der Ladungsüberschuss eine dem

<sup>1)</sup> J. Dillitter, Ann. d. Phys. 11, 902, 937, 1903.





Kugelradius proportionale Geschwindigkeit hervorufen, und die Gesamtgeschwindigkeit wäre bestimmt durch eine Formel von der Gestalt:

$$(40) \dots V = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_0)}{4\pi r} + \alpha R$$

Somit aber bisher bekannt (Vgl. § 19) scheint die <sup>\*</sup>Kathodische Endwindigkeit von der Teilchengröße unabhängig zu sein, was sehr gegen die Hypothese Dallmeyer's spricht. Auch wäre es wohl schwer begreiflich, warum Körper von grosser Flächenausdehnung wie z.B. Pulver, an denen die überschüssige Ladung sehr gross wäre, sich nicht nach aussen wie elektrostatisch geladene Körper verhalten.

Andererseits bemerken wir aber, dass man <sup>von vornherein</sup> nicht nötig hat anzunehmen, dass  $\varphi_1 - \varphi_0$  den gesamten Potentialunterschied zwischen den beiderseitigen äussersten Grenzen der Doppelschicht bedeute. Es möge z.B. der Potentialverlauf in den Grenzschichten Glas-Wasser durch die nebenstehende Figur dargestellt sein

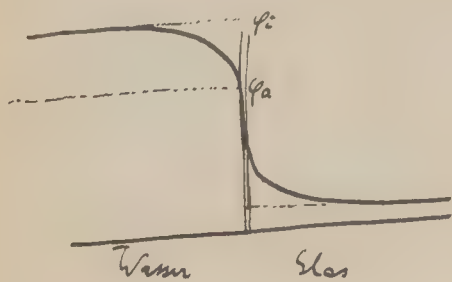


Fig. 1.

Die in der Formel auftretende

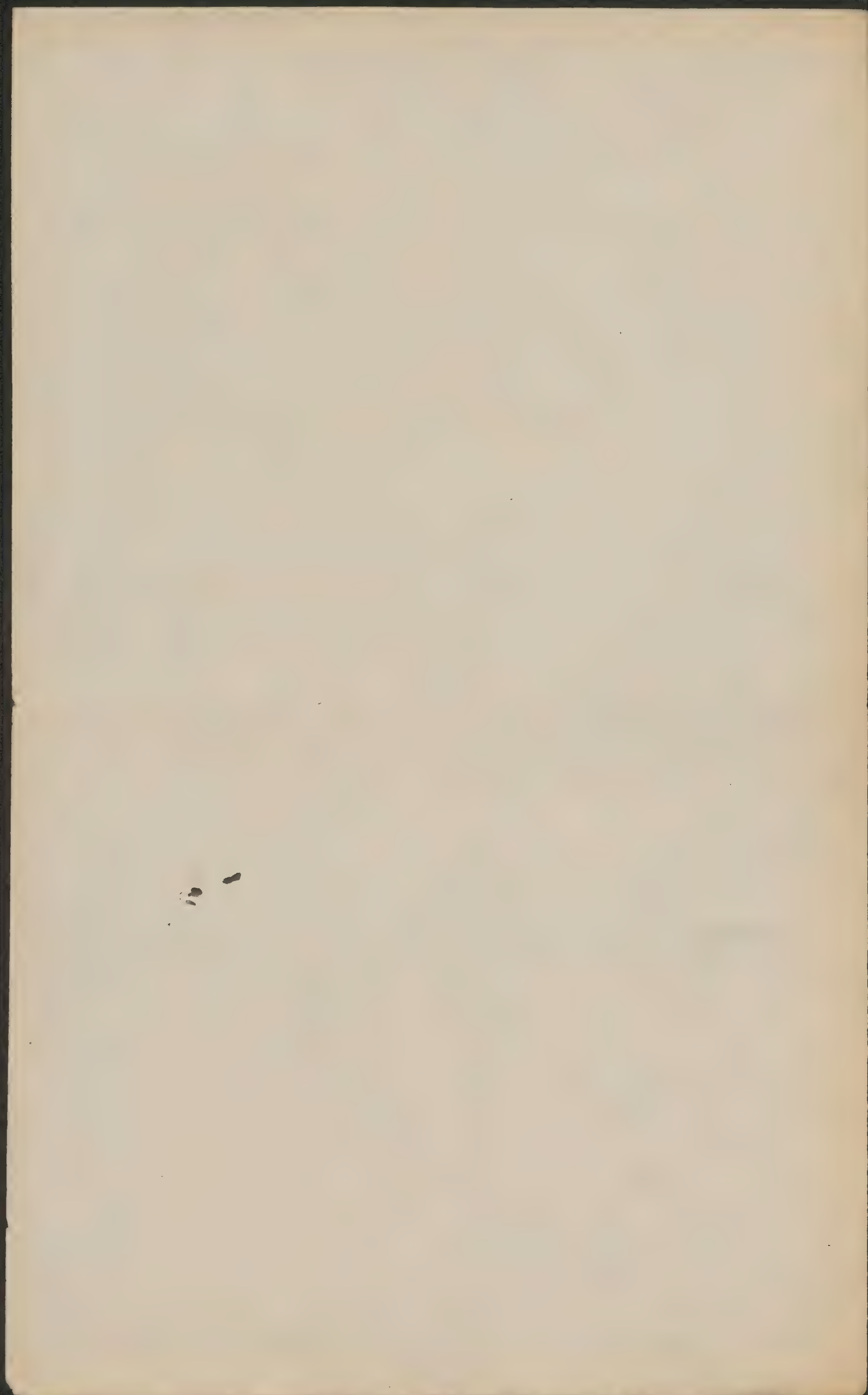
Potentialdifferenz  $\varphi_1 - \varphi_0$  entspricht dann, wie aus der Ableitung ersichtlich ist, ~~offenbar~~ nur dem verschobenen Teil der

Doppelschicht, (d. i. zwischen dem Inneren <sup>an der Wand</sup> der Flüssigkeit und der <sup>fest haftenden</sup> Schicht)

welche wir als „aktive“ Potentialdifferenz bezeichnen können; der Wert derselben kann offenbar viel kleiner sein als die gesamte Differenz zwischen dem Inneren der Flüssigkeit und dem Inneren des festen Körpers. Hierauf werden wir in § 69 noch zurückkommen.

§ 32). [Grenzflächen flüssiger Medien]. Aus dem Obigen sei hervorgehoben, dass die theoretischen Überlegungen sich auf ~~den~~ den Fall Flüssigkeit-feste Wand beziehen, dass die Formeln daher nicht wie das meistens geschieht, ohne weiteres auf Grenzflächen zweier Flüssigkeiten oder von Flüssigkeit und Gas übertragen werden dürfen. Denn in einem solchen Falle übt das elektrische Feld auf die beiderseitigen Grenzschichten Kräfte aus, und es <sup>müssen</sup> ~~entstehen~~ in beiden Flüssigkeiten Strömungen entstehen; ~~selbst~~ <sup>1)</sup> ~~sich im Allgemeinen bewegen werden~~ die Grenzfläche selbst wird im Allgemeinen eine tangentielle Bewegung annehmen und der Bewegungszustand der Flüssigkeit wird verschieden sein von jenem, welcher den obigen Formeln zu Grunde liegt. Diesem

1) Siehe z.B. W. Rybczynski, Krak. Anz. Jänner 1911. 40; J. Hadamard, C.R. 153. 1735, 1911; 154, 109, 1912.





dürften war. in <sup>den meisten</sup> ~~den meisten~~ Fällen formell anwendbar bleiben, aber  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  wird nicht mehr <sup>dieselbe</sup> ~~die~~ Bedeutung <sup>haben</sup> ~~haben~~ wie in den vorher behandelten Fällen.

In dieser Kategorie gehören 20. die Beobachtungen von Quincke über elektrische Kathaphore von Gasbläschen <sup>1)</sup> und Flüssigkeitströpfchen, von Lewis <sup>2)</sup> und R. Ellis <sup>3)</sup> über Kathaphore von Öl- und Aethertröpfchen u. dergl. ~~etc.~~

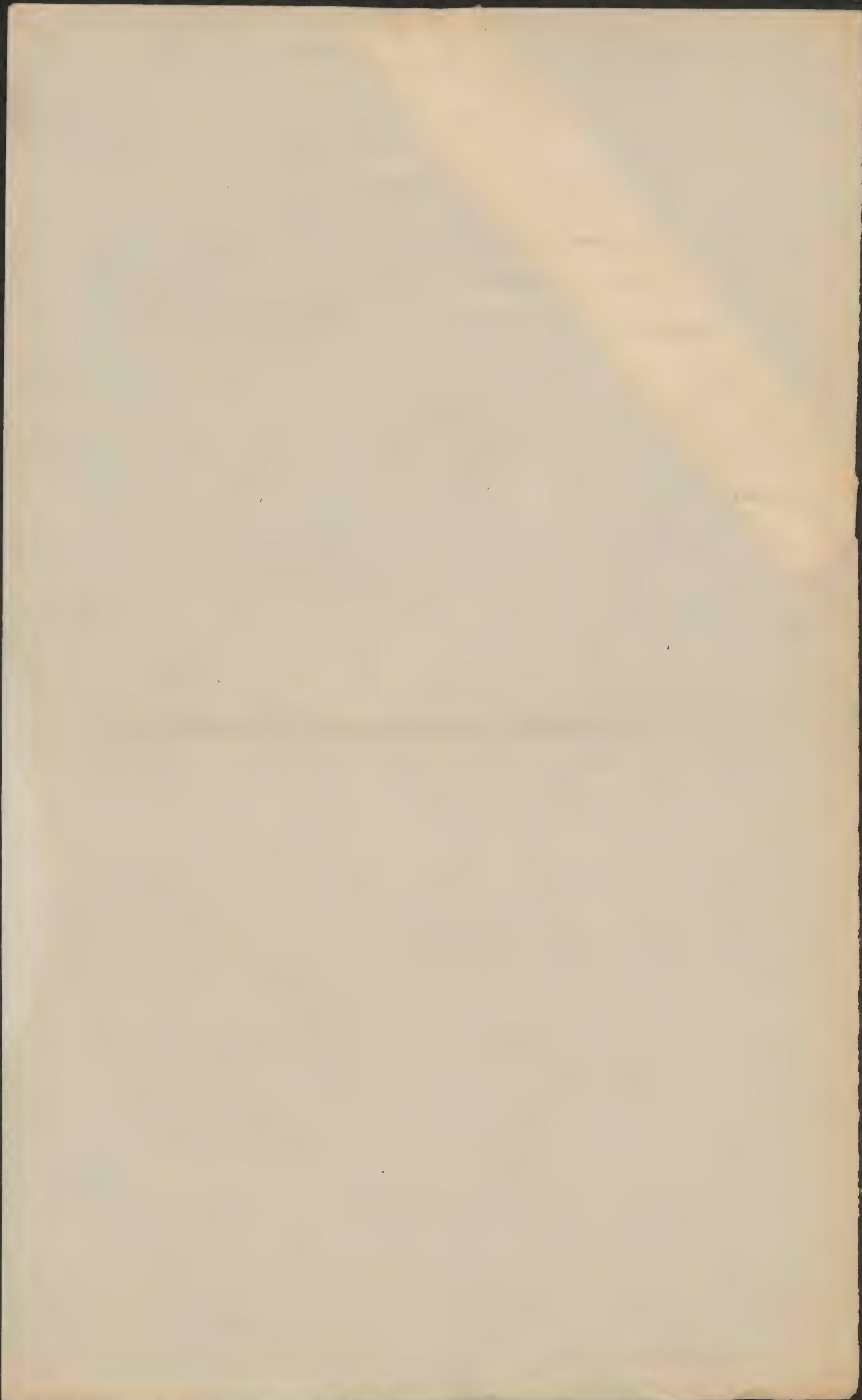
Auch umgekehrt muss das ~~Beobachten~~ Durchgehen von Gasbläschen durch Wasser, die Fallbewegung von Quecksilbertröpfchen durch die Flüssigkeit bei Kapillarelektischen Versuchen gewisse elektromotorische Kräfte erzeugen, analog jenen die Dorn, Wilster, Kalkelt beobachtet haben. Allerdings dürften diese Effekte an <sup>dabei unter Umständen zum Vorschein kommenden</sup> ~~Erst~~ Ordnung hinter den <sup>elastisch</sup> ~~elastisch~~ Kapillarelektischen Erscheinungen, welche an Ausdehnung oder Schrumpfung der Grenzflächen gebunden sind, erheblich zurückstehen.

Hierher gehören ~~etc.~~ ferner die Beobachtungen an freien in Luft austretenden Ausflussstrahlen, wie solche von Dorn <sup>3)</sup>, Elster <sup>4)</sup>, Gourie de Villemontée <sup>5)</sup> angestellt wurden. Dass sich hierbei zwischen den verschiedenen Punkten eines solchen Strahles keine ~~Strom~~ Stromungsströme constatiren lassen, beruht wohl darauf, dass die mit der Flüssigkeitsoberfläche in Contact stehende Luft ~~an der Bewegung~~ von der letzteren vollständig mitgerissen wird, und die Bewegung der Doppelschicht als Ganzes einem Konvektionsstrom vom Werte Null gleichkommt.

In Bezug auf gasförmige Medien siehe übrigens § 71.

§ 33). [Einfluss eines elektrischen Leistungsvermögens der Wand]. Eine für die Gültigkeit der Formeln (23-26) ganz wesentliche Voraussetzung ist ferner, dass die Wände als Isolatoren angesehen werden können, denn die Berechnung stützt sich wesentlich darauf dass die elektrischen Stromlinien in der Nähe der Wände tangential verlaufen. Es ist also nicht statthaft, jene Formeln ohne weiters auf Diaphragmen und suspendirte Tüpfchen aus leitender Substanz zu übertragen, wie das so oft geschieht (Siehe 20. § 55); und was lässt sich leicht voraussehen, dass eine Eigenleitfähigkeit der Wände die beobachteten ~~etc.~~ Effekte im Allgemeinen vermögen wird. ~~Die Formeln für~~

~~etc.~~ 1) W. C. Lewis, ZS. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 4, 209, 1909. — 2) R. Ellis, Z. f. phys. Chem. 78, 321, 1911. — 3) E. Dorn, Wied. Ann. 5, 29, 1878. — 4) J. Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879. — 5) S. Gourie de Villemontée, Journ. de phys. 6, 59, 1897; Éclair. électr. 8, 491, 1896.



0

(4

1

0

50

1)



Die Formeln für Kapillarröhren (14 b) (17) bleiben ~~also~~ dagegen auch für leuchtende Wände ~~giltig~~, da hier die Stromlinien in jedem Falle den Wänden entlang verlaufen. Beobachtet man jedoch die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes, so muss diese durch eine Leitfähigkeit der Wand wohl beeinflusst werden. Nehmen wir an, dass ~~der~~ der Widerstand der leeren Röhre sich zum Widerstand der eingeschlossenen Flüssigkeitssäule verhalte wie  $1 : \omega$ , so wird eine Potentialdifferenz  $E$  den Gesamtstrom  $I = \frac{E G}{L \sigma} (1 + \omega)$  hervorrufen. Für den Fall des Gleichgewichts muss sich derselbe mit dem ~~convectionen~~ convectionen Strömungsstrom compensieren, also folgt die zum Vorschein kommende Potentialdifferenz:

$$(41) \dots E = \frac{K_{\text{eq}} - \varphi_2}{4\pi} \frac{P \sigma}{\gamma (1 + \omega)}$$

Dies wird quantitativ durch eine interessante Beobachtung von Zakrzewski <sup>1)</sup> bestätigt. Die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes in einer von Wasser durchflossenen, innen versilberten Glasröhre ist desto geringer je dicker die Silberschichte; manchmal steigt sie plötzlich auf das Hundertfache und kann dann durch eine in der Nähe vor sich gehende Funkenentladung auf den ursprünglichen Wert zurückgebracht werden. Dekarntlich verhalten sich solche dünne Silberschichten wie Kohären, hier kommt also die Erhöhung des  $\omega$  in der Erniedrigung des  $E$  zum Vorschein.

§ 34. [Einfluss der Turbulenz der Flüssigkeitsbewegung]. Ausdrücklich sei auch auf die ~~Voraussetzung~~ Bedingung hingewiesen, dass die Bewegung eine „langsame“ sei. Das heisst, dass sogen. „turbulente“ Bewegungen, in denen ausser der Zähigkeit auch noch die Trägheit der Flüssigkeit zum Ausdruck kommt, wie z.B. Strömung durch weite Röhren, die Bildung von Ausfluss-Strahlen und dergl., von der Anwendbarkeit der theoretischen Formeln prinzipiell ausgeschlossen sind. Dekarntlich ist es der Hydrodynamik noch nicht gelungen, derartige Fälle einer einfachen theoretischen Behandlung zuzuführen; daher ist vor derhand die Ausdehnung der Theorie auf solche Erscheinungen nicht zu erwarten.

Offenbar besteht sich diese Beschränkung insbesondere auf die Strömungsströme, während bei der Elektrosmose und Kathaphorese die Bedingungen der „Langsamkeit“

<sup>1)</sup> C. Zakrzewski, Krak. Anz. 1900, p. 224; Phys. Z.S. 2, 146, 1900.





in der Praxis wohl immer erfüllt ist. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass infolge dieses Umstandes die Versuche von ~~Edmund~~ <sup>Edmund</sup>, teilweise auch solche von Clark, Dorn <sup>1)</sup> u. A. über den Anwendungsbereich der Formeln ~~des § 15~~ hin ausgehen. Namentlich bei Deutierung der Formel (21) treten in weiteren Röhren grossen Abweichungen auf; Dorn fand ~~für~~ für solche ~~das~~ das mit derselben in vollständigem Widerspruch stehende empirische Gesetz, dass bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit in dem fließenden Wasser die Stromstärke <sup>gilt</sup> dem Röhrendurchmesser ungefähr proportional ist.

Dagegen hat Edmund andere Resultate erhalten; aus seinen Angaben würde folgen, dass die Stromintensität für weite Röhren dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit proportional sei, ohne Rücksicht auf den Röhrendurchmesser. Eine Klärung mittels weiterer systematischer Versuche wäre erwünscht.

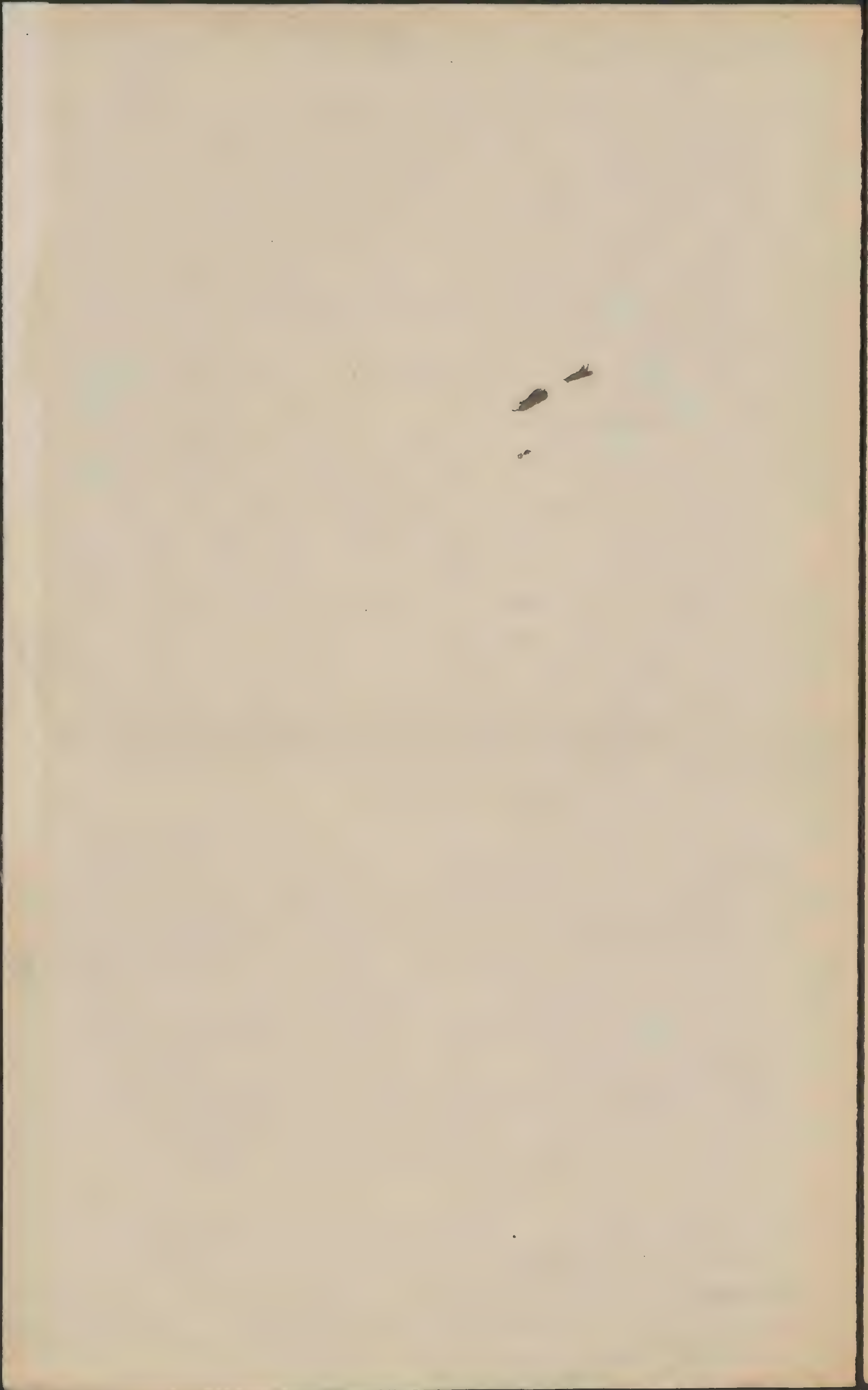
§ 35. [Einfluss der Strömung in der Umgebung der Elektroden]. <sup>Auf die Symmetrie turbulenter Flüssigkeitsbewegungen</sup> ~~Auf denselben Umstand~~

dürften wohl gewisse von Eckerswörth <sup>loc. cit.</sup> bemerkte eigentümliche Asymmetrie-Erscheinungen zurückzuführen sein, indem es die beim Durchströmen einer zwischen zwei weiteren Gefässen eingeschalteten Kapillare ~~tritt~~ auftretende elektromotorische Kraft wesentlich von der Lage derjenigen Elektrode abhängt, die sich in der Nähe des Ausflusstoches befindet. Es können in solchen Fällen aber auch gewisse von Helmholtz näher untersuchte Erscheinungen miteinwirken, nämlich Ströme zwischen <sup>polaren</sup> Platin-Elektroden, hervorgerufen durch Bewegung einer derselben gegen die umgebende Flüssigkeit. („Bewegungsströme“ und „Erschütterungsströme“)<sup>2)</sup>

~~Neuere~~ <sup>ähnlicher</sup> Beobachtungen ~~hat~~ hat Dillier<sup>3)</sup> angestellt (mit Verwendung von Quecksilber-Elektroden in verschiedenen Lösungen), sowie Pionchon<sup>4)</sup>, welcher behauptet, dass ferner allgemein die Bewegung einer in einem elektrolytischen Stromkreis eingetauchten Elektrode eine elektromotorische Wirkung hervorruft — ohne jedoch die Art derselben näher zu präzisieren.

Solche Erscheinungen fallen ausserhalb des Rahmens der Helmholtz'schen Theorie der elektromotorischen Erscheinungen, da es sich bei diesen nur um Ströme handelt die tangential zur Oberfläche verlaufen. Eingehen diese systematischen Untersuchungen derselben sind noch ausstehend, und es ist fraglich inwiefern hierbei das Zerissen der Helmholtz'schen Doppelschicht oder in gewissen Fällen auch andere Vorgänge, wie Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden, ~~mitgewirkt~~ beteiligt sind.

1) ~~Edmund~~ Siehe Literaturzusammenstellung in § 8. 26. — 2) H. v. Helmholtz. Wied. Ann. 11, 737, 1880. Wissensch. Abh. I p. 899 — 3) J. Dillier, ZS. f. phys. Chem. 48, 542, 1904. — 4) Pionchon, C.R. 153, 47, 1911.





§ 36). [Strömungsströme beim Auftreffen von Flüssigkeitsstrahlen auf feste Wände].

Zunächst als diametrisches Gegenstück zu den langamen Bewegungen in Kapillarrohren seien ~~einige~~ einige Beobachtungen von Elster<sup>1)</sup> angeführt, in welchen die Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Punkten eines auf eine feste Platte schief auftreffenden Wasserstrahles gemessen wurde. Es zeigte sich, dass in der Umgebung des Auftreffpunktes ein erhebliches Potentialgefälle besteht, während dasselbe im freien Strahl sowie auch in den entfernteren Teilen der überströmten Platte verschwindend klein ist. Die Potentialdifferenzen zwischen dem eintretenden Strahl und der abfließenden Flüssigkeit ist mithin von der Form der Platte unabhängig (falls diese eine gewisse Grenze übersteigt). Sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen proportional dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers und wächst mit dem Winkel zwischen Strahl und Normale zur Platte.

Auch hängt sie in bedeutendem Masse vom Material der Platte ab, und zwar wächst die Wirksamkeit verschiedener Materialien in folgender Reihenfolge:

Marmor(=0) Schiefer, Seide, Asbest, Glimmer, Kautschuk, Kalkspath, Wachs, Glas, Porzellan, Schwefel, Schellack. Bei einer Schellackplatte betrug die elektromotorische Kraft <sup>(12 Volt) Ausfluss</sup> für eine Geschwindigkeit des Wasserstrahles von  $22.5 \frac{m}{sec}$ , ~~gleich einem Druck von 2.5 mm Hg~~

In diesen Versuchen liefert also nicht ein hydrostatischer ~~Druck~~ Überdruck, sondern die kinetische Energie des Flüssigkeitsstrahles die Kraft zur Verschiebung der elektrischen Doppelschicht. Wasser-Platte, und es ist begreiflich, dass sich dieser Effekt in der Nähe der Auftreffstelle lokalisiert. Theoretisch ist diese Erscheinung noch weiter untersucht worden.

§ 37). [Theoretisch zu erwartende Oberflächenleitung]. Smoluchowski<sup>2)</sup> hat darauf

hingewiesen, dass in gewissen Fällen die Rückwirkung der Elektrosmose auf die ursprüngliche Potentialverteilung in Betracht zu ziehen ist; ~~und welche sich in~~ wenn nämlich die Grundlagen der Helmholtz-Lamb'schen Theorie der elektromotorischen Erscheinungen richtig sind, so muss ~~eigenartige Erscheinungen hervorgehen, so dass es unmöglich ist, die~~ (infolge der Bewegung der Doppelschicht ein ~~ein~~ Convectionsstrom längs der Wände zustandekommen, welcher sich über den ~~den~~ ursprünglichen Leitungsstrom superponiert).

<sup>1)</sup> J. Elster, Wied. Ann. 6, 553, 1879.

<sup>2)</sup> Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, p. 182; Phys. ZS. 6, 529, 1905.

(1)

(2)

L

v

v

v

v

v

E



Kapillarröhre

Im Falle einer der Länge nach durchströmten Röhre lässt sich die Größe desselben leicht berechnen. Benützt man die Einfachheit wegen die Lamb'sche Berechnungsweise, so ist die Flächen-dichte der Elektrostat auf den Kondensatorplatten, welche bei Lamb die Doppelschicht vertreten:  $\epsilon = \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi d}$ , und die Seiteninduktion, welche dieselben unter Einfluss des Potentialgefälles  $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$  annehmen, wird:  $v = \frac{l}{\eta} \epsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x}$

Somit wird der convective Oberflächenstrom per Längeneinheit des Umfanges der Röhre:

$$J_s = \epsilon v = \frac{l}{\eta} \left[ \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi d} \right]^2 \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

Die Formel für das Verhältnis des convectiven, als "Oberflächenleitung" auftretenden Stromes zum Ohm'schen Querschnitts-Strom wird also betragen:

$$(42) \dots \frac{J_s}{J_q} = \frac{l}{\eta} \left[ \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi d} \right]^2 \frac{S^6}{Q}$$

wo  $S$  den Umfang,  $Q$  den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mit Benützung der

Helmholtz'schen Berechnungsmethode würde man ganz analog erhalten:

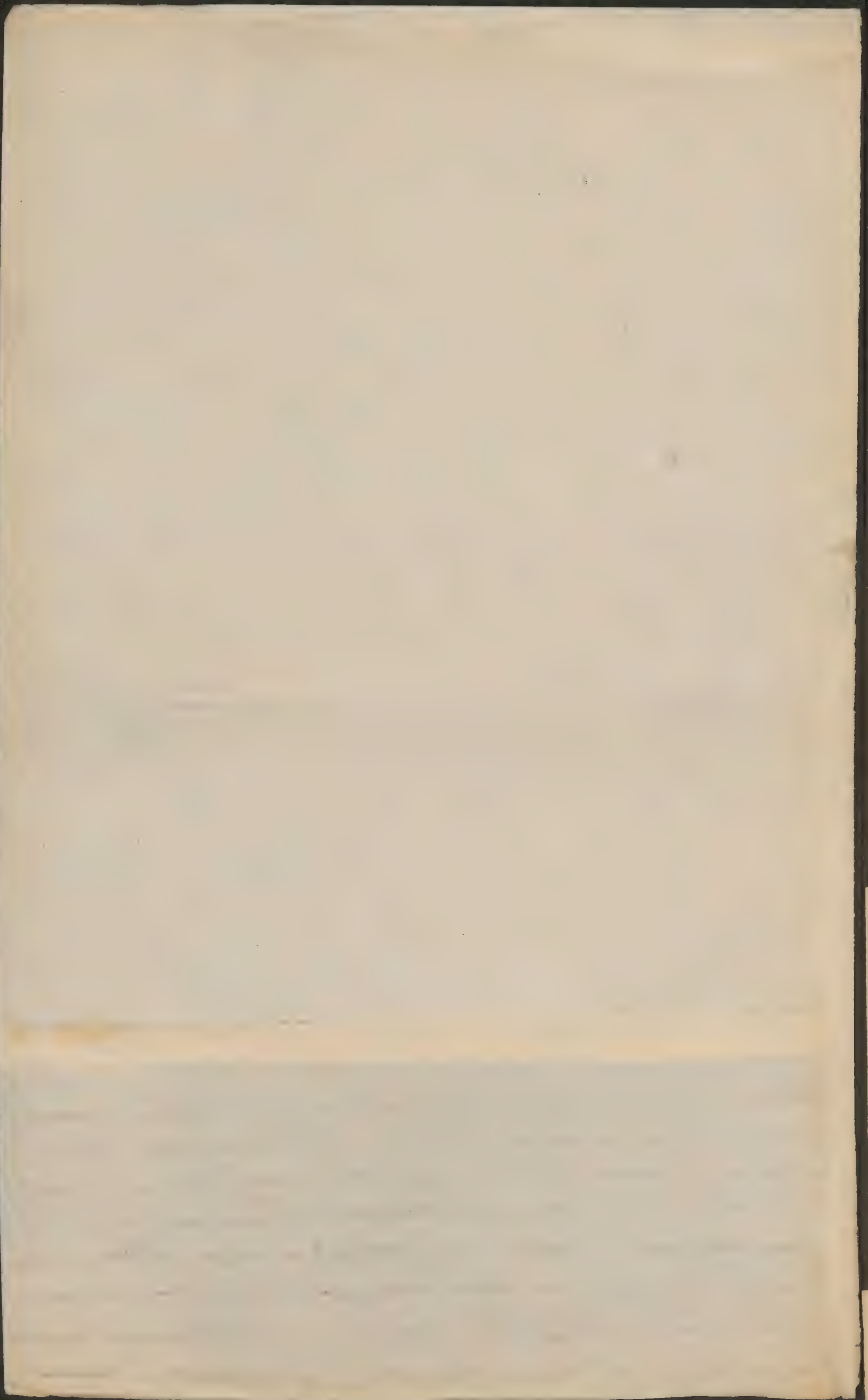
$$(43) \dots \frac{J_s}{J_q} = \frac{1}{\eta} \left[ \frac{K}{4\pi} \right]^2 \frac{S^6}{Q} \int \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 dx$$

was im Falle eines in der Doppelschicht von der Dicke  $d$  linearen Potentialverlaufes sich auf:  $\frac{J_s}{J_q} = \frac{S^6}{Q \eta d} \left[ \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi} \right]^2$  reduziert.

Bei "isolierten" Flüssigkeiten und im Falle einer grossen Oberflächenausdehnung der festen Wände (enge Kapillaren, Tuben etc.) könnte dieser Oberflächenstrom den Ohm'schen Strom bei weitem überdecken.

Einige Erscheinungen der Oberflächenleitung sind ja wohl bekannt, wie z.B. die Leitung längs ~~des~~ Glas, Ebonit-Flächen; dabei spielen aber Verunreinigungen sowie die "Wasserhaut" die Hauptrolle. Versuche welche die obige theoretisch voraus-zusehende Erscheinung einwandfrei erweisen würden, sind noch nicht bekannt; solche wären aus dem Grunde interessant, da sie nach obigen Formeln eine Schätzung der Dicke der Doppelschicht ermöglichen würden.

[Nachtrag] In jüngster Zeit sind derartige Versuche von Stock im Lemberger Physikalischen Institut angestellt worden, und zwar mit Benützung von Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Methylalkohol, in welche sorgfältig getrockneter Quarzsand (drei- oder vierlei Sorten, von verschiedener Korngrösse) hineingeschüttet wurde. Nitrobenzol ergab die besten Resultate; ~~aber~~ Toluol <sup>(ist)</sup> wegen zu geringer Leitfähigkeit und zu grossen Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze nicht geeignet, die letztgenannten Flüssigkeiten dagegen wegen zu grosser Leitfähigkeit weniger deutliche Effekte. ~~Wegen~~ Dehuf Verwertung dieser Resultate vergleicht man das Verhältnis  $\gamma = \frac{J_s + J_q}{J_q}$  der Leitfähigkeit der mit Quarzsand beschickten Flüssigkeit (die aus Oberflächenleitung und Querschnittsleitung resultiert) mit dem Verhältnis





Bei <sup>inerten</sup> gelöstem Salzlösungen ist die Oberflächenleitung natürlich ganz zu vernachlässigen. Bezeichnet man also das in letztem beobachtete Verhältnis der Leitfähigkeit mit Quarapulver zur Leitfähigkeit ohne Quarapulver mit  $\beta = \frac{I_2}{I_0}$ , ~~so~~ <sup>so</sup> ergibt der Vergleich dieses Wertes mit dem entsprechenden in Nitrobenzol beobachteten Verhältnis  $\gamma = \frac{I_2 + I_0}{I_0}$  ein Mittel, um den Oberflächenstrom  $I_0$  vom Querschnittstrom  $I_2$  abzusondern.

Man erhält nämlich  $\frac{I_2}{I_0} = \frac{\gamma - \beta}{\beta}$ ; andererseits lässt sich die Grössenordnung des Verhältnisses  $\frac{S}{\Phi}$  der zwischen den Sandkörnern befindlichen Kanäle unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Körner aus dem von der Kornsubstanz eingenommenen (durch Wägung ermittelbaren)

Volumprozent  $\varphi$  berechnen, nach der Formel:  $\frac{S}{\Phi} = \frac{1}{r\sqrt{2(1-\varphi)}} \sqrt{\frac{36\varphi}{\pi}}$

Somit hat man alle nötigen Daten, um die Grössenordnung der Dicke der Doppelschicht  $d$  zu bestimmen, wenn man den Wert  $K(\varphi_1 - \varphi_2)$ , beispielsweise aus den elektroosmotischen Versuchen von Cohen und Raydt (S. 46) entnimmt. In der nachstehenden Tabelle sind

die Werte des Kornradius <sup>radius</sup> in cm., des Quotienten  $\beta$ , ferner die für Nitrobenzol beobachteten Werte des Quotienten  $\gamma$ , ~~der Leitfähigkeit~~ <sup>des spezifischen Widerstandes  $\epsilon$</sup> , sowie die <sup>(von Stock)</sup> nach Formel (43) berechneten Dicke der Doppelschicht  $d$  zusammengestellt:

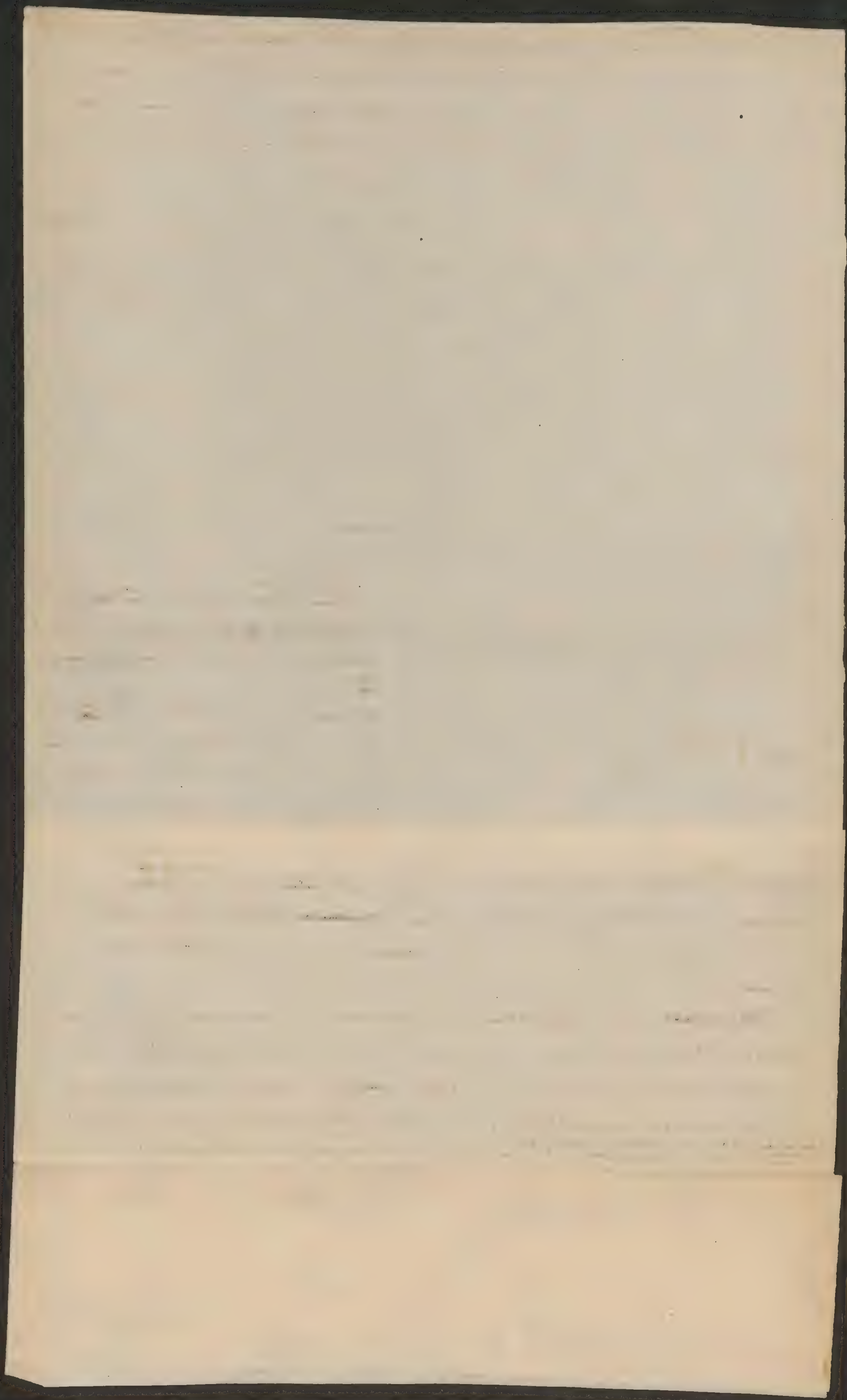
$\pi$	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon \cdot 10^{-7}$	$d \cdot 10^{-7}$
0.013	0.28	0.47	3.16	1.7
0.00065	0.33	1.59	2.98	4.7
		4.95	10.0	4.3
0.0001	0.40	8.32	4.29	7.2
		18.23	10.1	7.4

<sup>Anwendung des</sup> Bei ~~dem~~ feinsten Quarapulver <sup>ist</sup> also die Leitfähigkeit ~~hier~~ unter Umständen bis 20mal grösser als in der reinen Flüssigkeit, dagegen ~~hier~~ <sup>ist</sup> der Kornradius ~~nicht~~ <sup>nicht</sup> so genau bestimmbar; beim gröbsten Pulver ~~ist~~ <sup>ist</sup> dagegen der ganze Effekt viel geringer, daher dürfte der aus den Versuchen mit der mittleren Sorte resultierende Wert:  $d = 4.5 \cdot 10^{-7}$  cm.

das meiste Vertrauen verdienen. Es lässt sich mit Hilfe desselben die in der Grenzschicht befindliche elektrische Ladungsdichte  $\frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{4\pi d}$  abschätzen, sowie die mittlere Entfernung der dieselbe zusammensetzenden Ionen. <sup>(dieser Formel zufolge)</sup> ~~Letztere~~ <sup>Letztere</sup> würde ungefähr  $6.5 \cdot 10^{-7}$  cm. betragen, wäre also von derselben Grössenordnung wie deren Abstand von der Wand und ~~von~~ <sup>von</sup> höherer Grössenordnung als die Molekulardurchmesser.

~~Interpretation~~ Die Interpretation dieser Resultate wäre verschieden, wenn man die Lamb'sche Theorie als Grundlage annehmen würde. Es wären in diesem Falle die in der letzten Reihe der Tabelle angegebenen Zahlen nicht als Werte von  $d$ , sondern als Werte des Koeffizienten der äusseren Reibung  $l$  (in Formel 42) anzusehen. Eine Weiterführung <sup>(für die ganze Theorie der Elektrosmose hochwichtigen)</sup> dieser Versuche ~~nach möglichst~~ <sup>unter günstigen Versuchsbedingungen</sup> ist sehr erwünscht.

§ 38. [Leitfähigkeit von Suspensionen u. kolloidalen Lösungen]. Auch die elektrische Kataphore suspendierter Teilchen <sup>mit</sup> <sup>(einer analogen Wirkung ~~haben~~ <sup>verknüpft sein</sup>)</sup> ~~haben~~ <sup>verknüpft sein</sup> : es muss die Leitfähigkeit einer hinreichend fein verteilten Emulsion resp. Suspension grösser sein als die des reinen Lösungsmittels, ~~sofern~~ <sup>sofern</sup> wenn die suspendierte Substanz selbst schlechter leitet. Auch für diese ~~die~~ <sup>die</sup> Folgerung könnte man viele Belege <sup>(indem kolloidale Lösungen in der Regel erheblich besser leiten als Lösungsmittel)</sup> anführen, doch sind genau definierte Aussagen, die man mit der Formel quantitativ





verglichen könnte, bisher nicht gemacht worden. Es sind nämlich, wie namentlich Whitney u. Blake<sup>1)</sup> gezeigt haben, in den meist untersuchten Metalllösungen immer erhebliche Spuren von Elektrolyten zugegen, deren Entfernung nur sehr schwer gelingt. Dies zeigte sich namentlich in Folgenden: wenn ~~man~~ aus einer kolloidalen Goldlösung das suspendierte Gold durch elektrische Kathaphorese abgetrennt und dann wieder in reinem Wasser aufgelöst wurde, so verminderte sich bei jeder solchen Operation die elektrische Leitfähigkeit. Bei fünfmaliger Wiederholung sank sie von  $13.2 \cdot 10^6$  bis auf  $1.8 \cdot 10^6$ , während das reine Wasser eine Leitfähigkeit von  $1.3 \cdot 10^6$  besaß. Es ist also fraglich, inwieweit der geringe übrig bleibende Unterschied wirklich auf der Gegenwart der suspendierten Goldteilchen beruht. Allerdings sind kolloidale Metalllösungen wegen der äusserst geringen Sättigungskonzentrationen zu dergleichen Versuchen überhaupt nicht geeignet.

#### VI. Wirkungen der Elektrosmose bei anderen Erscheinungen.

§ 39). [Technische Anwendungen]. In der Praxis kann man die Elektrosmose verwerten als Mittel zur Entwässerung feuchter Substanzen, z.B. Torf. So gibt z.B. Graf v. Schwerin<sup>2)</sup> an, dass aus 85-90% Wasser enthaltenem Torf durch 13-15 von einem Büffel des Drumwents des Torfs entspricht Kilowattstunden  $1 \text{ m}^3$  Wasser zur Kathode hin entfernt wird, während Trocknung mittels Wärme den ganzen Drumwent des Torfs aufbrauchen würde.

Auch beim Gerben von tierischen Häuten wird die Elektrosmose mit Vorteil verwendet.<sup>3)</sup>

§ 40). [Lemström's Versuche]. Dass ein elektrischer Strom längs befeuchteter Glaswände eine Strömung des Wassers im Sinne des elektrischen Stromes hervorruft, kann man nach Lemström<sup>4)</sup> auffällig zeigen, indem man eine Kapillarrohre senkrecht in Wasser eintaucht und zwischen dem Wasser und einer über der Rohre in Luft angebrachten Spitze eine Elektrizitätsquelle von hoher Spannung (z.B. Influenzmaschine)

<sup>1)</sup> Whitney u. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339, 1904; siehe auch z.B. J. Duclaux C.R. 140, 1468, 1905; Z.S. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, 3, 126, 1908; A. Lottermoser, Z.S. f. phys. Chem. 60, 451, 1907; 62, 359, 1908; G. Nalfitano, C.R. 139, 1221, 1904; 143, 172, 1906;

<sup>2)</sup> Graf v. Schwerin, Z.S. f. Elektrochem. 4, 62, 1897; 9, 739, 1903.

<sup>3)</sup> F. Roever, Vid. Ann. 57, 397, 1896.

<sup>4)</sup> S. Lemström, Ann. d. Phys. 5, 729, 1901. Siehe auch frühere ähnliche Versuche von A. Roiti, Beibl. 4, 58. und D. Gerner, C.R. 89, 303, 1879.





einschaltet. Ist die Spitze Kathode, so steigt das Wasser am Rande des Rundstems in die Höhe und bildet mit der Zeit Tropfen oberhalb desselben. Zemström meint, dass auch der von ihm untersuchte Einfluss der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs auf diesen Erscheinungen beruhe.

§ 41. [Einfluss auf das osmotische Gleichgewicht bei Membranen]. Auch bei Messungen des osmotischen Druckes kann die Elektrosmose unter Umständen eine Rolle spielen. So untersuchte Girard<sup>1)</sup> das osmotische Gleichgewicht zwischen zwei durch eine tierische Membran (Schweinsblase) getrennten isotonischen Lösungen, z.B. einer Zuckerlösung und einer Weinsäurelösung, und fand dabei eine merkliche Störung des Gleichgewichts, welche er der Elektrosmose zuschreibt, die durch die Konzentrationspotential-differenz zwischen den beiden Elektrolyten („champ actif“) hervorgerufen wird. Girard stützt seine Ansicht ~~auch~~ durch einige Versuche qualitativer Natur; seine Angaben genügen nicht zur theoretischen Berechnung dieser Fehlerquelle nach ~~§ 16~~ § 16, doch erscheint es <sup>ganz</sup> ~~sehr~~ wahrscheinlich, dass dasselbe unter Umständen (in sehr verdünnten Lösungen) sogar den Einfluss des osmotischen Druckes verdecken könnte.

§ 42. [Einfluss auf elektrolytische Überföhrungszahlen, Hittorf's Schlierenphänomen]. Hittorf<sup>2)</sup> bemerkte, dass die Elektrosmose ~~W~~ auch bei den Versuchen über elektrolytische Überföhrung der Ionen eine Fehlerquelle bildet, falls Tonscheidewände oder Membranen zur Trennung der katodischen und anodischen Elektrolyten verwendet werden. Bei näherem Studium dieser Erscheinungen ~~ist~~ zeigte sich, dass Ton und pflanzliche Diaphragmen bei allen untersuchten Lösungen [ $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaCl$ ,  $NaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $LiSO_4$ ] normale Kataphoresen in die Richtung gegen die Kathode zu hervorbrachten. Dagegen war dies bei Verwendung von tierischen Membranen und Pergamentpapier nur für die Salze und Hydroxyde der Alkalien der Fall, während <sup>Salze mehrwertiger Metalle sowie</sup> ~~Lösungen~~ Säuren Kataphoresen im umgekehrten Sinne zeigten.

1) Girard, C.R. 148, 1047, 1909; 153, 401, 1911.

2) W. Hittorf, Z.S. f. phys. Chem. 39, 613, 1902; 43, 2, 1903. In Membranen finden erhebliche Änderungen der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen statt: W. Dele, Z.S. f. phys. Chem. 27, 1898; 28, 439, 1898; N. Cybulski u. d. Dolewski, Krok. Anz. 1909 April p. 660. Das ~~Verhältnis~~ <sup>könnte vielleicht</sup> mit den oben beschriebenen Erscheinungen zusammenhängen.

re  
A  
h  
r  
en  
du  
in  
1)  
an  
3)



Hierbei tritt in den letzteren noch ein sekundäres Phänomen auf, welches nach diesem Beobachter „Hittorf'sches Schlierenphänomen“ genannt wird: bei entsprechender Dehnung wurden nämlich in der Nähe der Membran von derselben ausgehende Schlieren sichtbar, deren Entstehung Hittorf darauf zurückführt, dass bei der elektrischen Endosmose die Lösung in einen konzentrierteren, mit der Flüssigkeitsströmung durch die Membran überströmenden, ~~und~~ und in einen verdünnteren, vor der Membran eingeschobenen Teil gespalten wird.

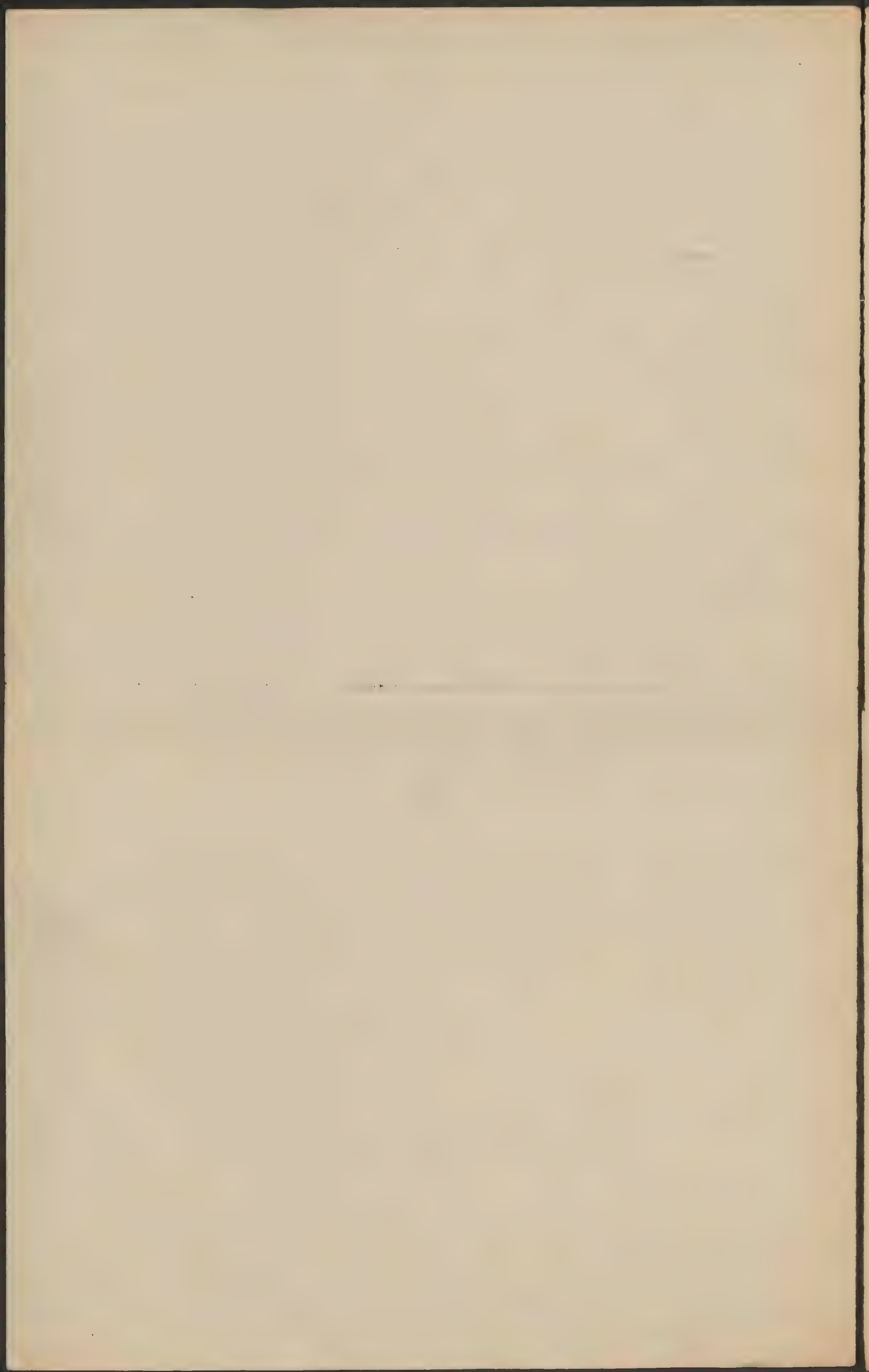
Weitere Einzelheiten lieferten die an Goldschlägerhaut angestellten Versuche Curio's.<sup>1)</sup> Sie weisen die Existenz des Phänomens auch für die Salze der Alkalien und bewiesen, dass diese Erscheinungen nicht wie Hittorf meinte, bei stärkeren Konzentrationen aufhört, sondern dass ~~zur Ausbildung~~ <sup>zur Ausbildung</sup> derselben in konzentrierteren Lösungen nur entsprechend längere Stromdauer erforderlich ist. Dies dürfte sich, wiest bemerkt, aus der ~~Regel~~ Regel Van der Ven's (§ 53) erklären, dass die durch einen gegebenen Strom überführte <sup>Lösung</sup> ~~Flüssigkeitsmenge~~ der Konzentration annähernd umgekehrt proportional ist, was mit der Gestalt der Formel (23) zusammenhängt.

Im Ubrigen erscheint jedoch die Natur jenes Phänomens noch immer nicht aufgeklärt; die Sache lässt sich auf eine gewisse Halb durchlässigkeit der Membran zurückführen, falls die konzentriertere Lösung sich vor ~~der Membran~~ <sup>derselben</sup> anhäufen und die verdünntere durch dieselbe hindurchströmen würde. Nun ist aber in der Regel das Umgekehrte der Fall, gleichsam als ob die Membran ein spezielles Adsorptionsvermögen für die gelösten Substanzen besäße.

§ 42. [Elektrostendyse]. Cochu<sup>2)</sup> erklärt auch das Zustandekommen der <sup>(20. Ag NO<sub>3</sub> Lösung)</sup> Abscheidung von Metallen in Kapillarspalten einer in gewissen Elektrolyten <sup>befindlichen</sup> trennenden Wand — welche von Draun<sup>3)</sup> entdeckt und mit dem Namen Elektrostendyse belegt wurde — auf Grundlage der elektromotorischen Erscheinungen. Handelt es sich n. um einen feinen Sprung eines Reagenz-Röhrchens, welches innen die Kathode enthält, aussen der Anode gegenübersteht, so <sup>entsteht</sup> ~~kann~~ in diesem Spalt eine Verschiebung der positiven der Flüssigkeit angehörnden Belegung der Doppelschicht von aussen nach innen. Der äussere Spalttrand bildet eine Austrittsstelle von positiven Ionen, also Kathode,

<sup>1)</sup> O. Curio, U. elektr. Osmose, Diss. Münster 1908. — <sup>2)</sup> A. Cochu, Zs. f. phys. Chem. 25, 657, 1898; eine andere Erklärung gibt Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 250.

<sup>3)</sup> F. Draun, Wied. Ann. 42, 450, 1891; 44, 470, 1891.





der innere fungiert als Anode. An ersterem kann es also zur Abscheidung einer minimalen Metallmenge kommen, doch wird dasselbe unter gewöhnlichen Umständen unsichtbar bleiben, da sie einen Mittelleiter bilden wird, der auf der einen Seite ebensoviel wächst, als er auf der anderen Seite abnimmt. Nur dann wird die abgeschiedene Menge beträchtlich anwachsen können, wenn die kathodische Abscheidung ohne entsprechende anodische Auflösung erfolgt, und was findet das statt wenn:

- a). das negative Radikal des abgeschiedenen Metalls nicht angreift (Platin, Gold, Silber)
- b). sich unlösliche Verbindungen an der Anode bilden, z.B. Superoxyde ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb(CH}_3\text{CO}_2)_2$ )
- c). bei Oxysalzen, deren ~~negatives~~ <sup>Anion</sup> ~~Ion~~ auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ).

### C. Abhängigkeit der Doppelschicht

von der chemischen Natur der Stoffe.

#### I. Resultate elektromotischer Untersuchungsmethoden.

§ 44). Einheitliche Stoffe, ältere Resultate. Insofern haben wir bloss die rein formalen Gesetze der elektromotischen Erscheinungen betrachtet und haben dabei die Doppelschicht-Theorie in allen Punkten bestätigt gefunden, welche bisher einer experimentellen Kontrolle unterzogen worden sind. Nun wollen wir zu den ~~weiteren~~ <sup>Betrachtungen</sup> übergehen, welche die Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Natur der Flüssigkeit und der daran grenzenden festen Wand betreffen.

Unter den älteren Arbeiten sind hier insbesondere die § 5-7 referierten Arbeiten von Quincke in Betracht zu ziehen, welche ~~be~~ zeigen, dass Wasser in Berührung mit den verschiedensten Substanzen sich immer im Sinne des positiven Stromes bewegt, also eine positive Ladung besitzen muss, während die Wand negativ geladen ist. Auch reiner Alkohol verhält sich analog.

Dagegen wird Terpentinöl gegenüber jenen Substanzen in der Regel umgekehrt überführt, nur gegenüber Schwefel verhält es sich <sup>so</sup> wie Wasser.

Bemerkenswert ist das Wasser in Berührung mit Eis negativ elektrisch wird; dies bewiesen die von Schnecke <sup>1)</sup> angestellten Versuche über Strömungsströme in Eiskapillaren.

<sup>1)</sup> L. Schnecke, Wied. Ann. 28. 550. 1886.

[illegible]



sowie auch Versuche von Elster, analog den im § 36 beschriebenen, in welchen ein Wasserstrahl auf eine Eisplatte auffiel.

§ 45). [Cocher's qualitative Regel] Der einzige Versuch, eine ganz allgemeine Regel für die Potentialdifferenz der Doppelschichten verschiedener Stoffe aufzustellen, stammt von Coehn<sup>1)</sup>. Dieser Autor stellt, gestützt auf die oben besprochenen Resultate, sowie auf Versuche verschiedener Beobachter über Elektrisierungs-~~erregung~~ bei Reibung fester Stoffe<sup>2)</sup>, die Regel auf: „Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante.“ Das entgegen gesetzte Verhalten von Wasser [ $K=81$ ], Alkohol [ $K=26$ ] einerseits, Terpentinöl [ $K=2.2$ ] andererseits, gegenüber den meisten Substanzen würde sich demnach aus den <sup>extremen</sup> Werten ihrer Dielektrizitätskonstanten erklären, ebenso dass Schwefel [ $K=2.0$ ] in ~~flüssigen~~ <sup>diesem</sup> Flüssigkeiten sich gleich verhält.

Zur Kontrolle führte Coehn eine Reihe von weiteren qualitativen Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten in Glasröhren aus, deren Wand infolge Erhitzen und Eintauchen in Wasser von zahlreichen Sprüngen durchsetzt war, und so als Diaphragma dienen konnte. Als Stromquelle wurde ein Induktionsium verwendet, und der elektrosmotische Vorgang wurde an der Niveau-Änderung der eingebrachten Flüssigkeit verfolgt. In anderen Versuchen wurde das Diaphragma in der Weise gebildet, dass Glas- oder Schwefelröhren in ein Röhrchen eingestampft wurde.

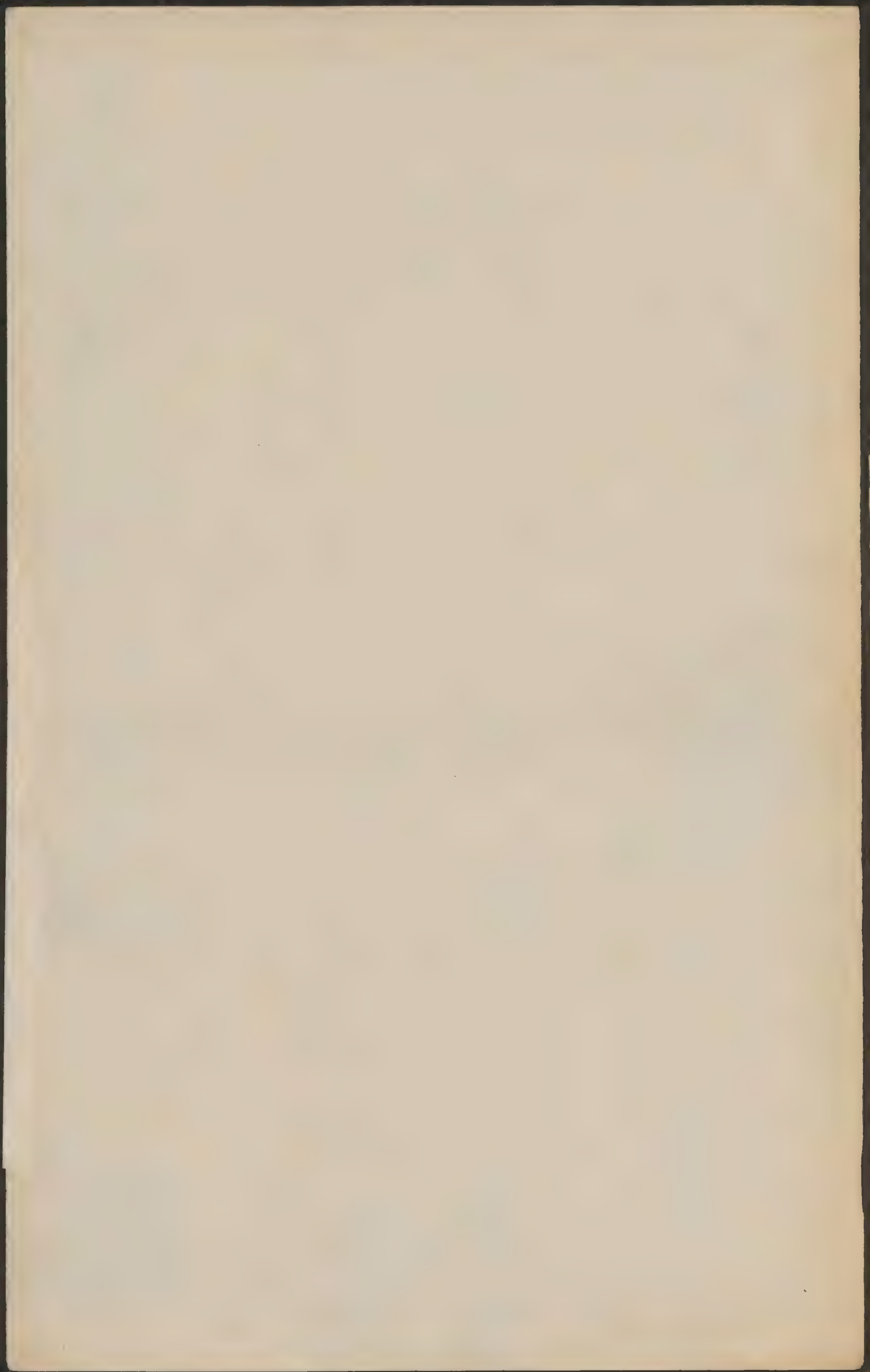
So ergab sich folgende Tabelle, wo das Zeichen  $\pm$  den Sinn der Ladung gegen den festen Körper bedeutet:

	K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel		K	Glas	Schwefel
1 Wasser	80.9	+	+	11 Benzaldehyd	14.5	+	+	6 Amylacetat	5.2	+	
2 Glycerin	56.2	+	+	12 Essigsäure	9.7	+	+	7 Chloroform	5.02	-	-
3 Nitrobenzol	32.2	+	+	13 Äthylformiat	9.1	+	+	8 Äthyläther	4.25	-	+
4 Äthylalkoh.	32.6	+	+	14 Äthylbromid	8.9	+	+	9 Oxtersäure	3.16	-	
5 Äthylalk.	25.8	+	+	15 Äthylacetat	7.7	+	+	10 Valeriansäure	3.06	-	
6 Propylalk.	22.8	+	+	16 Amylformiat	7.7	+	+	11 Schwefelkohlenstoff	2.63	-	
7 Äthylalk.	21.6	+	+	17 Anilin	7.22	+	+	12 Xylol	2.52	-	?
8 Aceton	21.8	+	+	18 Äthylacetat	6.16	+	+	13 Toluol	2.36	-	?
9 Benzaldehyd	18.6	+	+	19 Propionsäure	5.50	-	+	14 Benzol	2.25	-	?
10 Amylalk.	16.0	+	+	20 Äthylbutyrat	5.3	+	+	15 Terpentinöl	2.23	-	-

Im Ganzen stimmt also die Regel und es ist möglich, dass die wenigen Abweichungen auf Verunreinigungen

1) A. Coehn, ~~Ann. d. Phys.~~ Wied. Ann. 64, 217, 1898.

2) Insbesondere handelt es sich um die von Reiss, Riecke, Ritter, Horweg angegebenen „Spannungsreihen“ fester Dielektrika.





u. dergl. ~~ausgezeichnet~~ ~~lassen~~ beruhen. Die Art des Glases schien gleichgültig zu sein, mit Ausnahme gegenüber Propionsäure, woraus Coehn schließt, dass K für die verwendeten Glassorten 5.5-6.16 betragen habe. Auch wurde Kataphorese von Tröpfchen einer Flüssigkeit in einer andern beobachtet, und daraus ergab sich für Terpentin, Schwefelkohlenstoff, Äther, Nitrobenzol negative Ladung gegen Wasser, ebenso auch für Nitrobenzol gegen Glycerin.

§ 46). [Cohn's quantitatives Ladungsgesetz]. Schon in dieser Arbeit bemerkt Coehn mit Rücksicht auf die früher citierten Versuche von Tereschin (§ 5), dass sein Ladungsgesetz auch quantitative Gültigkeit haben dürfte, und diesem Gedanken wird in einer nachfolgenden, im Verein mit Raydt ausgeführten Arbeit <sup>1)</sup> in der Form ausgesprochen: „Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff mit höherer D. K. positiv gegen den Stoff mit niedrigerer D. K. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der D. K. der sich berührenden Stoffe.“

Als Grundlage diente hierzu eine systematische Untersuchung der Steighöhen von 24 Flüssigkeiten nach der Quincke'schen Steighöhenmethode. Benutzt wurde ein ziemlich komplizierter Apparat mit getrennter Überführungskapillare und Steighöhenkapillare; letztere blieb mit einer und derselben Flüssigkeit (Nethylalkohol) gefüllt, wodurch der  $\sqrt{}$  Einfluss der Verschiedenheiten der Oberflächenspannung beseitigt war, während die Überführungskapillare <sub>2</sub> sammt den beiderseitigen äußeren Anschlussgefäßen, durch ein mit Quecksilber gefülltes weites U-Rohr getrennt, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde.

Um Verunreinigungen zu verhüten, wurde für jede Flüssigkeit eine eigene Überführungskapillare verwendet und es wurden jedesmal zwei Vergleichsversuche mit Aceton angestellt. Eigentümlich ist die Kürze der benutzten Kapillaren <sup>2)</sup>

(ca. 5 mm lang, 0.13-0.55 mm weit); die Spannung ~~ist~~ (440 Volt) wurde durch

Platindrähte, welche sich an beiden Enden der Kapillare befanden, eingeführt,

<sup>1)</sup> A. Coehn u. H. Raydt, Ann. d. Phys. 30, 777, 1909.

<sup>2)</sup> Dies scheint mir ein etwas bedenklicher Umstand zu sein, da das starke Potentialgefälle eine Fehlquelle mit sich bringen könnte: es mussten nämlich gleichzeitig an der Oberfläche Flüssigkeit-Glas statische Ladungen bestehen, da das Potential des umgebenden Thermostaten auf dem Potential der einen End-Elektrode gehalten wurde.





Um das ausgesprochene Gesetz zu begründen, verfahren die Verfasser dazwischen, dass sie es als gültig annehmen und daraus die Dielektrizitätskonstanten  $K_x$  der angewandten Flüssigkeiten berechnen, indem die relativen, auf Arcton bezogenen Steighöhen  $\frac{h_x}{h_0}$  als Mass der Potentialdifferenzen angesehen werden:

$$\frac{h_x}{h_0} = \frac{\varphi_x - \varphi_{\text{glas}}}{\varphi_0 - \varphi_{\text{glas}}} = \frac{K_x - K_{\text{glas}}}{K_0 - K_{\text{glas}}}$$

~~Da~~ Da der Wert  $K_0$  für Arcton selbst weniger genau bekannt ist als jener für Wasser, wurde derselbe aus Beobachtung der relativen Steighöhen im Vergleich mit Wasser bestimmt, so dass sich die Schlussformel ergab:

~~$$\frac{h_x}{h_0} = \frac{K_x - K_{\text{glas}}}{K_0 - K_{\text{glas}}}$$~~

$$K_x = \frac{h_x}{h_0} \frac{h_0}{h_w} [K_w - K_{\text{glas}}] + K_{\text{glas}}$$

wobei  $K_w = 81$ ,  $h_0 = 60$ ,  $h_w = 210$ ,  $K_{\text{glas}} = 6.0$ .

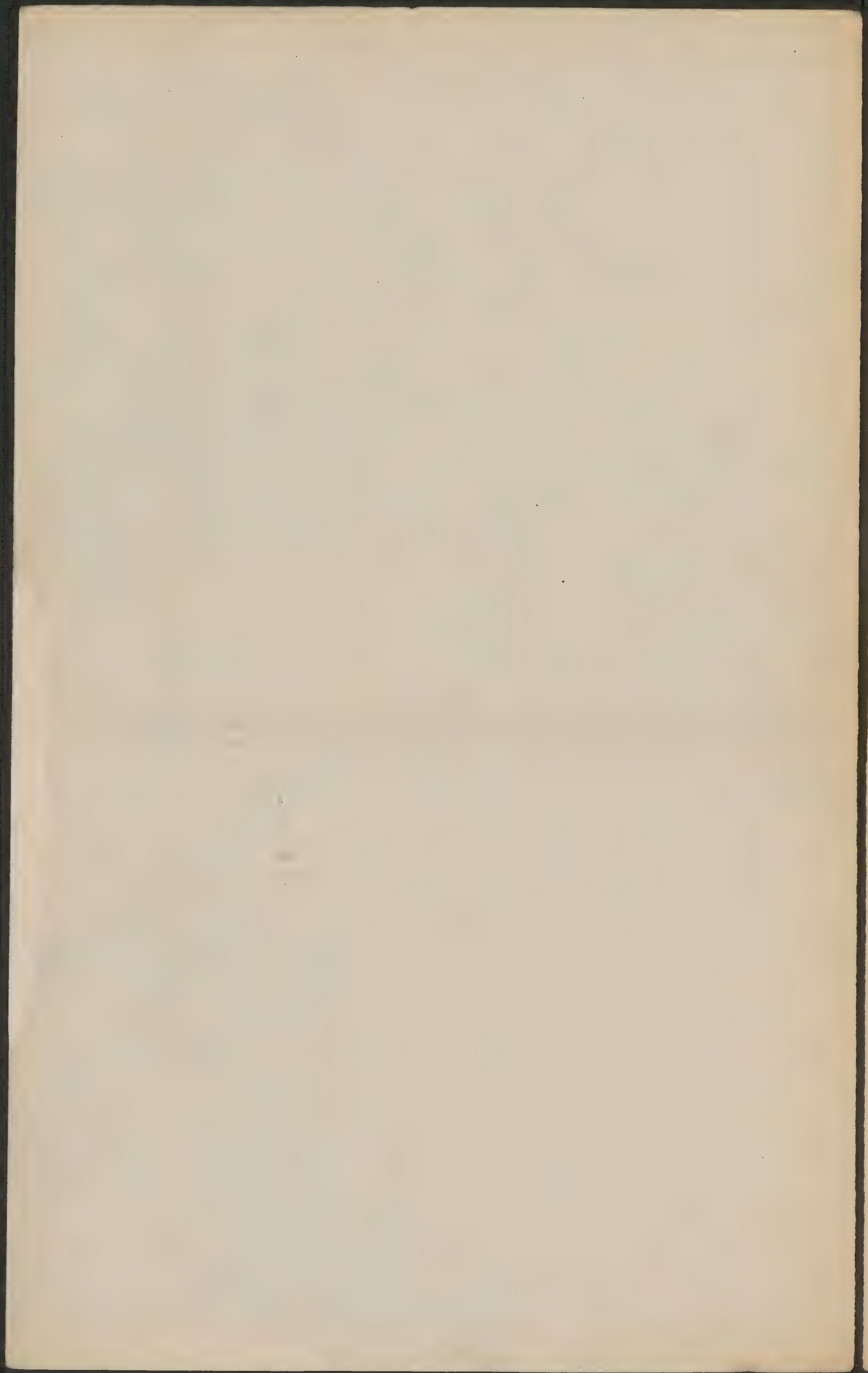
Die ersten Columnen der

~~Die nachstehenden Tabelle geben die derart berechneten Res~~

Die ~~erste~~ dritte Column der nachstehenden Tabelle gibt die derart aus dem beobachteten

$h_x$  berechneten Resultate, welchen in Column 4 die anderweitig bestimmten Werte von  $K_x$  gegenüberstehen.

	$h_x$	$K_x \text{ ber.}$	$K_x \text{ gem.}$	$\frac{\varphi_x - \varphi_0}{\varphi_0 - \varphi_{\text{glas}}}$		$h_x$	$K_x \text{ ber.}$	$K_x \text{ gem.}$	$\frac{\varphi_x - \varphi_0}{\varphi_0 - \varphi_{\text{glas}}}$
Wasser	+ 210	81	81	1.14	Methylacetat	+ 9.5	<del>9.4</del> 9.4	8.0	0.52
Nitromethan	+ 70	81	85.6	0.55	Anilin	+ 7.8	8.8	7.3	0.47
Nitrobenzol	+ 88.5	37.6	37.2	1.05	Chloroform	- 1.67	5.4	5.18	- 0.14
Acetonitril	+ 106	43.6	36.4	1.31	Äthylbromid	- 2.95	4.95	4.87	- 0.27
Methylalkohol	+ 80	34.5	34	1.03	Durel	<del>- 8.9</del>	2.8	2.4	- 0.64
Nitroäthan	+ 37.75	19.5	29	0.57					
Nitroäthylacetat	+ 51	24.2	27	0.83					
Acetylacetone	+ 60	27.5	26.5	1.00					
Äthylalkohol	+ 57	26.5	26	0.97					
Propylalkohol	+ 58	26.6	25.5	1.01					
i-Butylalkohol	+ 48	23.2	22.4	0.94					
Acetophenon	+ 29.5	16.5	18.75	0.69					
Methyläthylketon	+ 37	19.2	18.6	0.88					
Äthylnitrat	+ 38	19.6	18.4	0.91					
Methylpropylketon	+ 35	18.6	17.7	0.87					
Benzaldehyd	+ 34	18.2	16.75	0.90					
Pyridin	+ 19	12.8	14	0.80					
	+ 14.4	11.3	12.4	0.51					
Äthylchlorid	+ 11.6	10.2	11.1	0.46					





§47). ~~Das~~ [Berichtigte Gestalt des Ladungsgesetzes] Die Zahlen der zweiten und dritten Columne zeigen mit gewissen Ausnahmen allerdings eine auffallende Übereinstimmung, was die Verfasser als Beweis des obigen Satzes ansehen. Doch bemerken wir, dass die theoretische Grundlage dieser Überlegungen einer Revision bedarf, in dem Cochran und Raydt die Formel (17) in ihrer ursprünglichen, von Helmholtz angegebenen Gestalt anwenden, welche den Factor  $K$  nicht enthält. Helmholtz ist hier zweifellos ein ~~fehlerhaftes~~ Versuchen unterlaufen und eine logische Berechnung muss den Einfluss der Dielektrizitätskonstanten in der im § 11 angegebenen Weise Rechnung tragen.

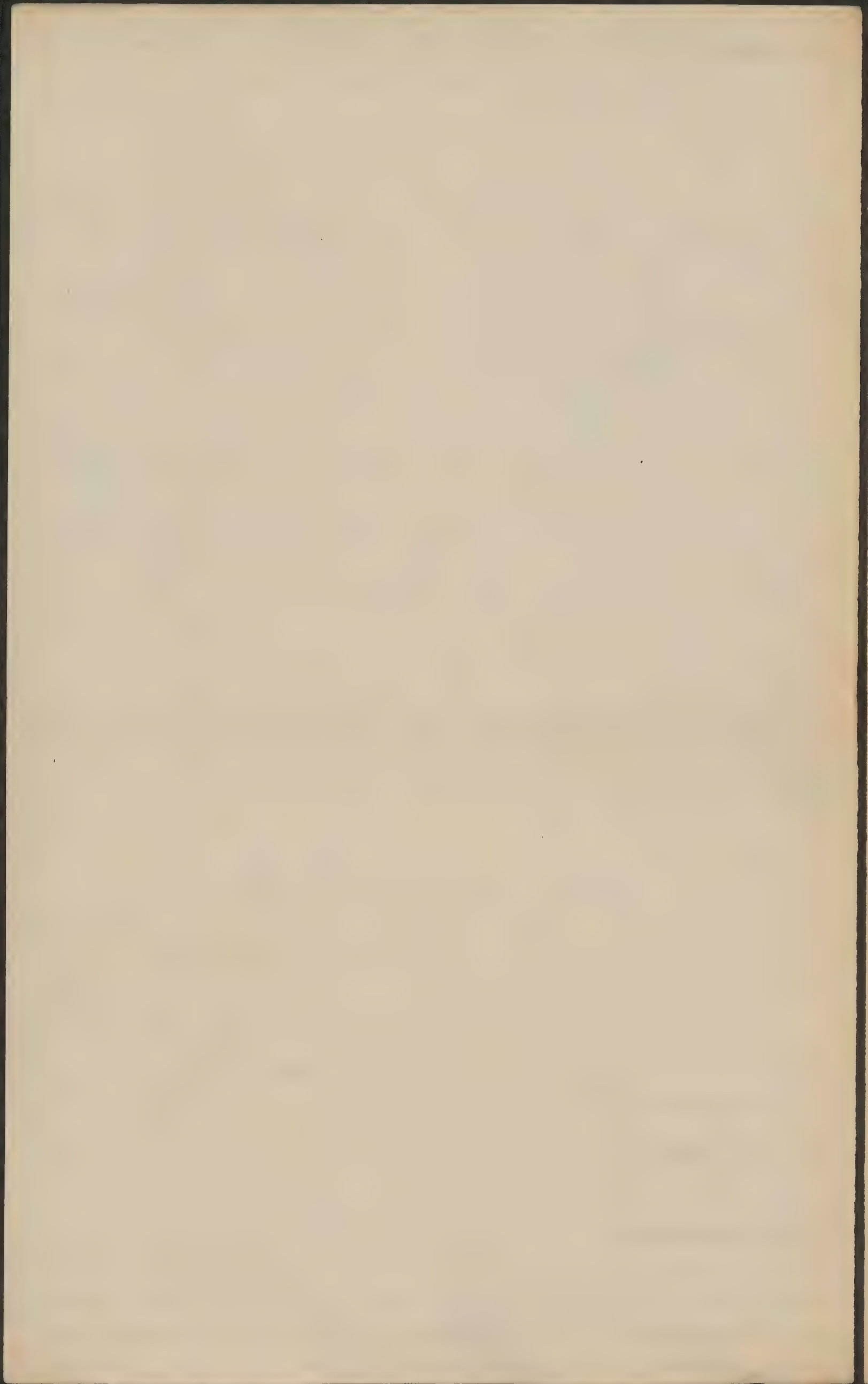
Wird aber die berichtigte Formel (17) angewendet, so ~~ergeben sich~~ <sup>relativen</sup> die in der vierten Columne angeführten Werte ~~des~~ des Potentialsprunges  $\varphi_1 - \varphi_2$ , [bezogen auf  $\varphi_0 - \varphi_2$  für Aceton = 1, da leider die Daten zur Berechnung der absoluten Werte nicht genügen]. Anstatt der in ihrer Größenordnung für die verschiedenen Flüssigkeiten so weit auseinander liegenden, für Glas-Wasser bis über 5 Volt betragenden Potentialdifferenzen, deren Größe schon ~~sehr~~ <sup>manchen</sup> Autoren Bedenken einflößte <sup>1)</sup> muss man also tatsächlich für die verschiedensten Flüssigkeiten in Beziehung mit Glas Potentialsprünge der gleichen Größenordnung (von ca. 0.05 Volt) annehmen.

Dasselbe betrifft auch weitere Messungen der Verfasser, in welchen Messungen von Aceton-Benzol und Aceton-Methylacetat angewendet wurden, sowie jene in welchen die Temperaturabhängigkeit der Steighöhe von Aceton und Wasser <sup>2)</sup> [für Temperaturen von 0-15°] bestimmt wurde.

Nebstbei wurde bemerkt, dass Quarz ungefähr dieselben Steighöhen gibt wie Glas, sowie dass auch <sup>in</sup> einer Diamantkapillare ( $K = 6.5$  bis 7) ~~für~~ Wasser, Aceton, Methyläthylketon und Methylacetat positive Werte von ähnlicher Größe <sup>in</sup> ~~als~~ <sup>in</sup> Glas, ~~für~~ Chloroform ~~mit~~ geringe negative Werte aufwiesen.

<sup>1)</sup> Siehe z.B. Cameron u. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909.

<sup>2)</sup> ~~Es ist zu bemerken~~, dass das im § 44 angegebene Verhalten von wasserigen Eis scheint der Cochran'schen Regel zu widersprechen, da Eis ein  $K = 3$  besitzt. Cochran beschränkt jedoch diese Schwierigkeit durch die Bemerkung, dass sich in diesem Falle nur wärmeres Wasser an der dem Eis anhaftenden Wasserschicht von 0° reibe; ~~so~~ so stimmt das Vorzeichen mit der Cochran'schen Regel, da die Dielektrizitätskonstante des Wassers mit Temperaturabnahme wächst.





Nach allem würde aus den Arbeiten von Cohn und Raydt hervorgehen, dass der erste Teil des Ladungsgesetzes, betreffend den Sinn der Potentialdifferenz der Doppelschicht, auf tatsächlicher Grundlage beruht; das quantitative Ergebnis desselben wäre ~~es~~ jedoch dahin auszusprechen, dass der Wert des Potentialsprunges in allen Fällen von ungefähr derselben Größen-Ordnung ist.

Auch der erste Teil des Ladungsgesetzes kann jedoch auf keinem Fall Allgemein-gültigkeit beanspruchen, denn Untersuchungen, welche im Folgenden näher besprochen werden sollen, haben gezeigt, dass minimale Zusätze von Säuren, Salzen u. dgl., welche die Dielektrizitätskonstante nicht merklich beeinflussen können, schon genügen um den Sinn der Doppelschichtladung umzukehren. Cohn selbst schränkt ~~in~~ die Gültigkeit seiner Regel ~~später~~ auf „Dielektrika“ ein, ~~was~~ Doch ist das ein ~~etwas~~ unbestimmter Begriff, der wohl noch der Präzisierung bedarf.

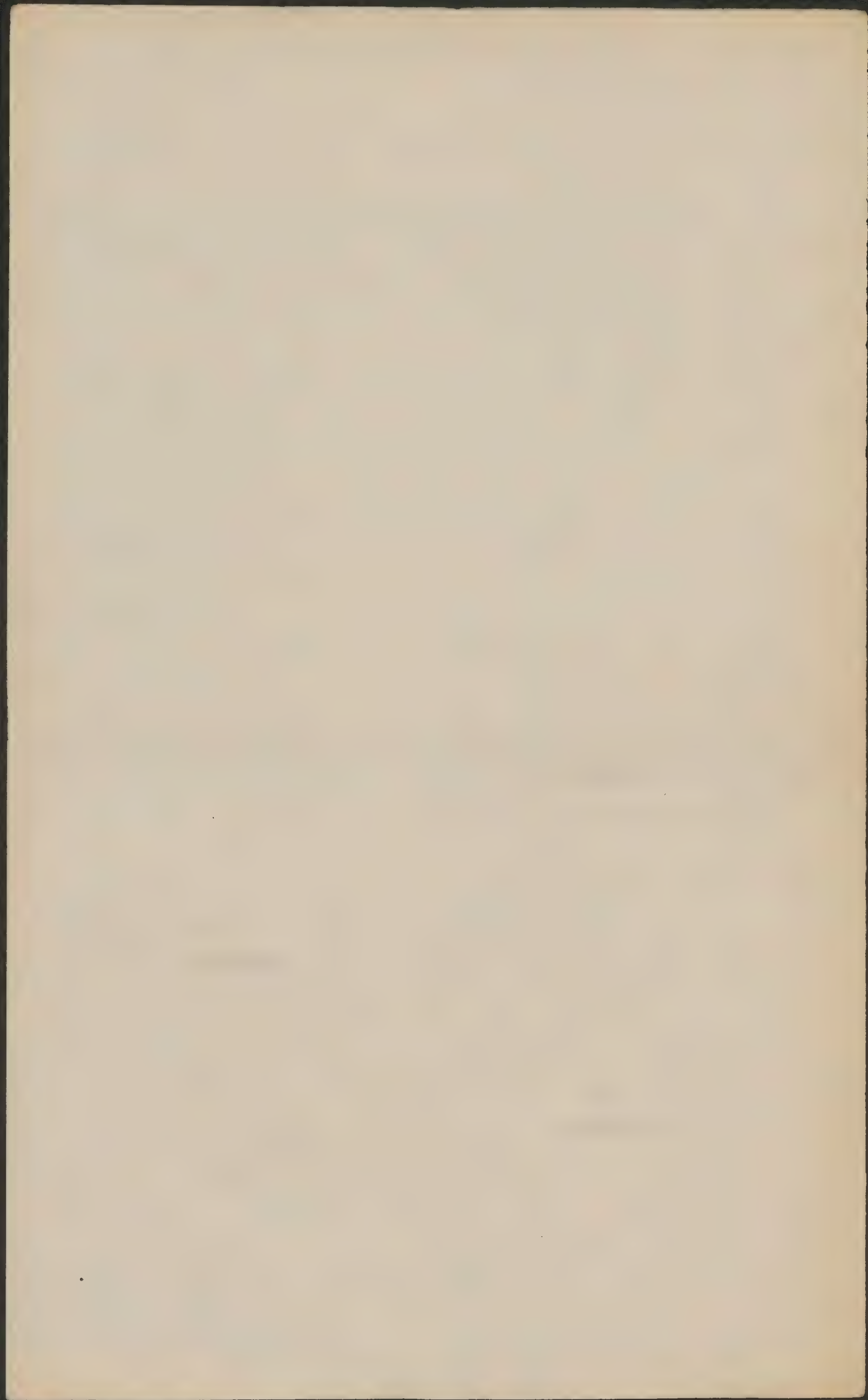
[durch weitere Untersuchungen]

§ 48. [Lösungen, Zusammenstellung älterer Versuche]. Dass der Potentialsprung der Doppelschicht für Lösungen verschieden ist von ~~den~~ jenen des ~~in~~ Wassers und dass er von der Konzentration abhängt, ging schon aus den Messungen von Wiedemann <sup>und</sup> Fremd ~~und~~ <sup>für Kondiaphragmen,</sup> ~~her~~ <sup>her</sup> hervor.

~~50. Helmholtz'sche Berechnung aus dem bei gegebenem Elektrolyten gemessenen Potentialsprung.~~  
~~(loc. cit.)~~  
~~Helmholtz~~ <sup>(loc. cit.)</sup> benutzte die Angaben Wiedemann's, um die betreffenden Werte für verdünnte Lösungen ~~von~~ <sup>von</sup>  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$  zu berechnen, wobei sich mit Berücksichtigung des Factors  $K$  Potentialdifferenzen von ca. 0.005 Volt bis 0.023 Volt ergaben. ~~Wiedemann's~~ Die Aufzeichnung der Zahlen mag wohl unterbleiben, da ihre Genauigkeit ziemlich problematisch ist; insbesondere die als von der Zähigkeit angesprochen Ausflusszustes erscheinen recht unsicher.

In ähnlicher Weise hat ~~Wiedemann~~ <sup>(loc. cit. § 26)</sup> ~~Donn~~ die Versuche Fremd's verwendet, um ~~die~~ <sup>die</sup> ~~zweite~~ <sup>zweite</sup> Größe für ziemlich konzentrierte ~~in~~  $ZnSO_4$  Lösungen zu berechnen. ~~Es zeigt sich,~~ <sup>Es zeigt sich,</sup> dass in diesem Falle die Potentialdifferenz mit der Konzentration ~~zunimmt~~ <sup>zunimmt</sup>, indem dieselbe für eine beläufige 9% Lösung 0.014 Volt, für eine 26% Lösung 0.031 Volt beträgt. ~~Es~~ <sup>Es</sup> ~~minimiert~~ <sup>minimiert</sup> in grösserer Verdünnung im Minimum bestehen.

Auch die Angaben Saxén's lassen sich ~~bei~~ <sup>bei</sup> Berücksichtigung anderweitiger Bestimmungen von  $\beta$  und  $\gamma$  in analoger Weise verwenden.





Dass schon sehr geringe Zusätze von Elektrolyten unter Umständen einen grossen Einfluss auf die elektroosmotischen Erscheinungen ausüben, erwiesen die im § 33 erwähnten Versuche von Ł. Zakrzewski<sup>1)</sup> über Strömungsströme, die durch Wasser oder wässrige Lösungen von  $\text{AgNO}_3$  in versilberten Glasröhren erzeugt wurden. Es zeigte sich, dass in Lösungen von über  $\frac{1}{3000}$  normaler Konzentration der Strömungsstrom ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Wasserbewegung~~ entgegenzusetzen ist, dass also die Flüssigkeit in stärker konzentrierten Lösungen gegenüber der Wand negativ geladen ist. Dagegen verhielten sich konzentrierte  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  Lösungen wie reines Wasser.

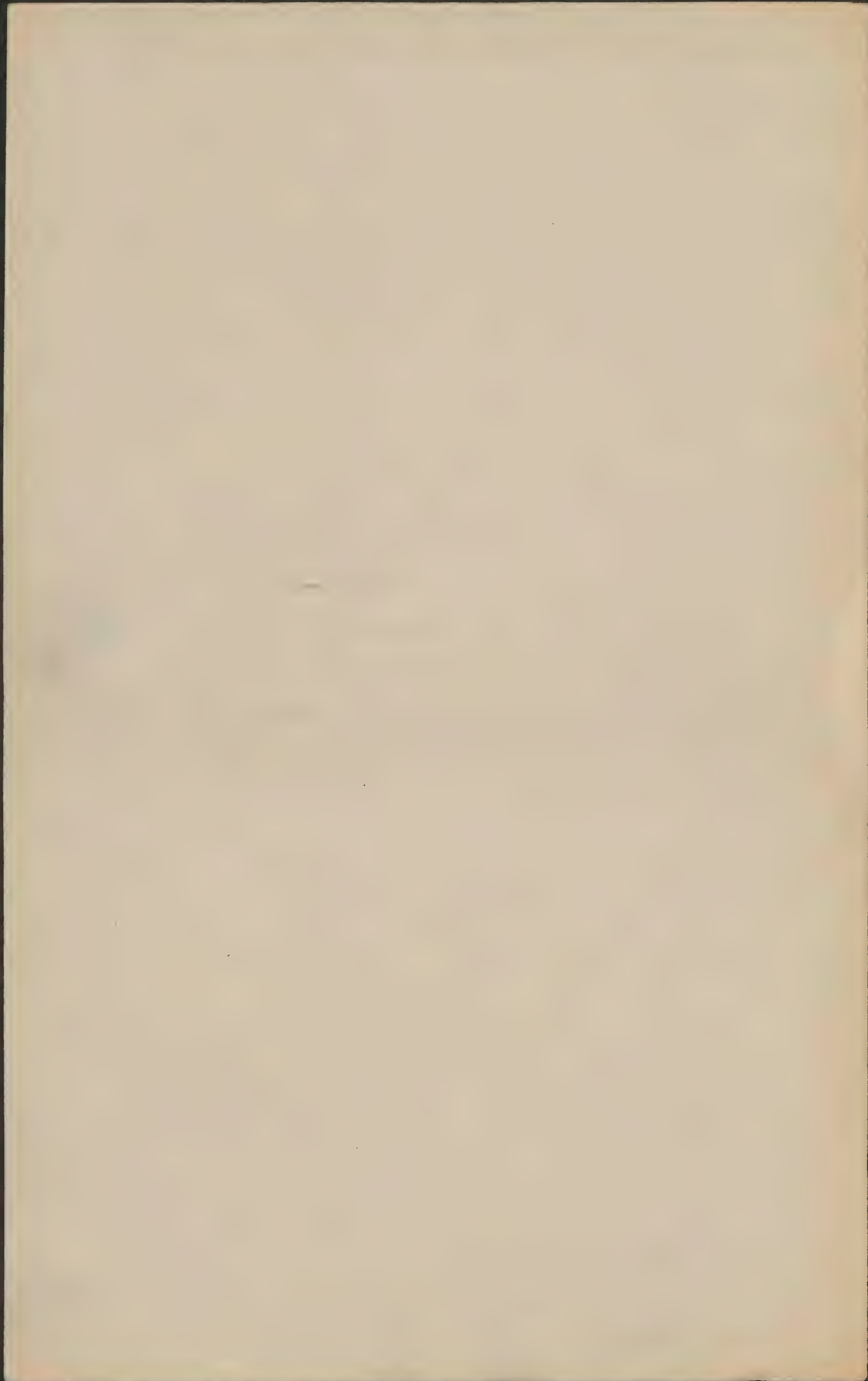
§ 49 [Perrin's Versuche]. Eine grundlegende systematische Untersuchung dieser Verhältnisse verdankt man Perrin. Er benützte hierzu einen Apparat, dessen Hauptteil ein U-Rohr ~~mit einem~~ mit einem zerlegbaren Schenkel war. In dem letzteren wurde aus fein pulverisiertem, mit der Flüssigkeit in einem Dreieck verrührtem Natrionat ein Diaphragma hergestellt (von ca 10-12 cm. <sup>Dicke</sup> ~~Länge~~), <sup>und</sup> mittels beiderseits eingeklemmter Elektroden wurde ein Spannungsfälle, meist 10  $\frac{\text{Volt}}{\text{cm.}}$ , <sup>elektroosmotische</sup> erzeugt. Die Überführung der das ganze Gefäß ausfüllenden Flüssigkeit machte sich an dem Vorrücken des Meniskus in einer seitlich fast horizontal angebrachten Kapillare kenntlich, die in  $0.01 \text{ cm}^3$  eingeteilt war. Nach Formel (23) ist das  $z$  in einem gegebenen <sup>Zeit-</sup> Intervall überführte Volumen von den Dimensionen des Diaphragma unabhängig und proportional dem Koeffizienten  $\frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)}{\eta}$ .

Perrin kam vor allem zu dem Schlusse, dass eine merkliche Überführung bei Anwendung beliebiger Diaphragmen nur bei Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Acetylacetone, Nitrobenzol, statt findet, dass sie dagegen bei Chloroform, Äther, Petroleum, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff selbst bei 9mal so starkem Potentialgefälle unmerklich ist. Da die Flüssigkeiten der ersten Kategorie alle ~~Isotons~~ <sup>in</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> elektrolytisches Ionisationsvermögen besitzen, schliesst Perrin, dass diese Eigenschaft für die Elektrosmose massgebend ist.

Dagegen würden sich die Untersuchungen nach den früher genannten Arbeiten ganz auf den Einfluss des Factors  $K$  zurückführen lassen.

1) C. Zakrzewski, Krak. Anz. 1900, ~~p.~~ p. 224; Phys. ZS. 2, 146, 1900.

2) J. Perrin, Journ. d. chim. phys. 2, 601, 1904; 3, 50, 1905.





§50) [Einfluss der H und OH-Ionen]. Kumpung Perrin an die Untersuchung der verschiedensten verdünnten wässrigen Lösungen. Es zeigte sich vor allem, dass schon ausserordentlich geringe <sup>Zusätze</sup> von Säure oder Alkali den Sinn der Elektrosmose durch ein Kohle-diaphragma positiv oder negativ machen, und ~~das~~ ähnlich verhielten sich auch Diaphragmen aus anderen Stoffen. Schwach saure Lösungen gaben positive Überführung (gegen die Kathode zu), schwach alkalische im ~~entgegengesetzten~~ entgegengesetzten Sinne, wenn Diaphragmen von folgenden Stoffen angesetzt waren:  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $ZnCO_3$ ,  $ZnS$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $AgCl$ ,  $CrCl_3$ ,  $C$ ,  $S$ ,  $O_2O_3$ , Carbonsäuren, Naphthalin, Salol, Gelatine.

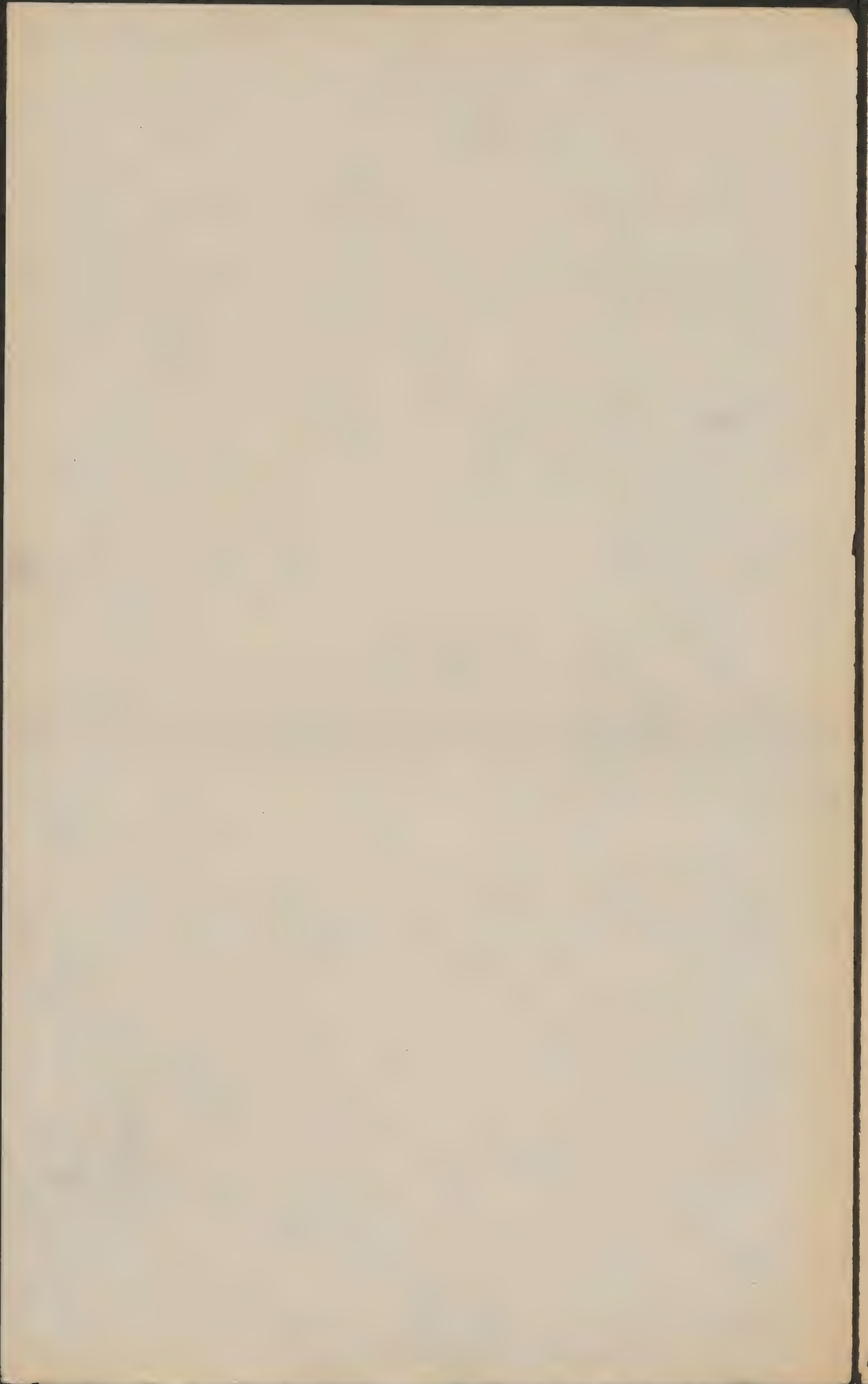
Die quantitativen Angaben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; dabei ist die ~~Konzentration~~ in der ersten Reihe die Substanz des Diaphragma, in der zweiten und dritten die Konzentration (in ~~Gramm~~ gr.-Molekülen pro Liter) und dort der Lösung, in der vierten das pro Minute überführte Flüssigkeitsvolumen (in  $mm^3$ ) angegeben. Das vorgesetzte Zeichen bedeutet den Sinn der Elektrosmose, also zugleich auch das Zeichen der Ladung der Flüssigkeit.<sup>1)</sup>

$Al_2O_3$	0.002	$HNO_3$	-110	$S$	0.02	$HCl$	-22
	0.0064	$HCl$	-70		0.001		0
	0.002	$NaOH$	+55		0.002	$KOH$	+65
	0.004		+90		0.02		+92
$C_{10}H_8$	0.02	$HCl$	-38	Salol	0.02	$HCl$	-18
(Naphthalin)	0.01		-39		0.001		0
	0.001		-28		0.0001		+10
	0.0002		-3		0.0015	$KOH$	+50
	0.0002	$KOH$	+29		0.02		+65
	0.001		+60	Carbonsäuren	0.02	$HCl$	-10
	0.02		+60		0.008		0
$CrCl_3$	0.001	$HCl$ oder $H_2O$ etc.	-95		0.002		+15
	0.002	$KOH$ , $LiOH$ etc.	+85		0.000	$H_2O$	+50
$AgCl$	0.001	$HCl$	-30		0.0002	$KOH$	+60
	0.002	$KOH$	+85		0.002		+105
$Na_2SO_4$	0.002	$HCl$	-9	Gelatine	0.02	$HCl$	-22
	0.004	$KOH$	+7		0.01	$KOH$	+35
$O_2O_3$	Sättigte Lösung mit Spur $HCl$		-2	Cellulose	0.033	$HCl$	0
	" " neutral		+10		0.001		+20
					0.002	$KOH$	+70

Jodoform-diaphragmen geben immer positive Überführung, auch in 0.033  $HCl$  Lösungen.

Da die Stromstärke nicht gemessen wurde, so dass ~~sich~~ die absoluten Werte (p; -q) <sup>sich</sup>

<sup>1)</sup> Die Perrin sind die Zeichen umgekehrt, da er mit demselben den Ladungssinn der Wand bezeichnet





nicht berechnen <sup>lassen</sup> ~~lassen~~; die ~~für die~~ Zahlen der vierten Reihe <sup>sind</sup> ~~also~~ <sup>(sehr ungenau)</sup> nur ein <sup>Ansatz</sup> ~~Ansatz~~ der Relativwerte der Potentialdifferenz. Auch ist Glas nicht untersucht worden, so dass man die Zahlen auch nicht an die mit Glas kapillaren von anderen Beobachtungen gewonnenen Werte anschließen kann.

155

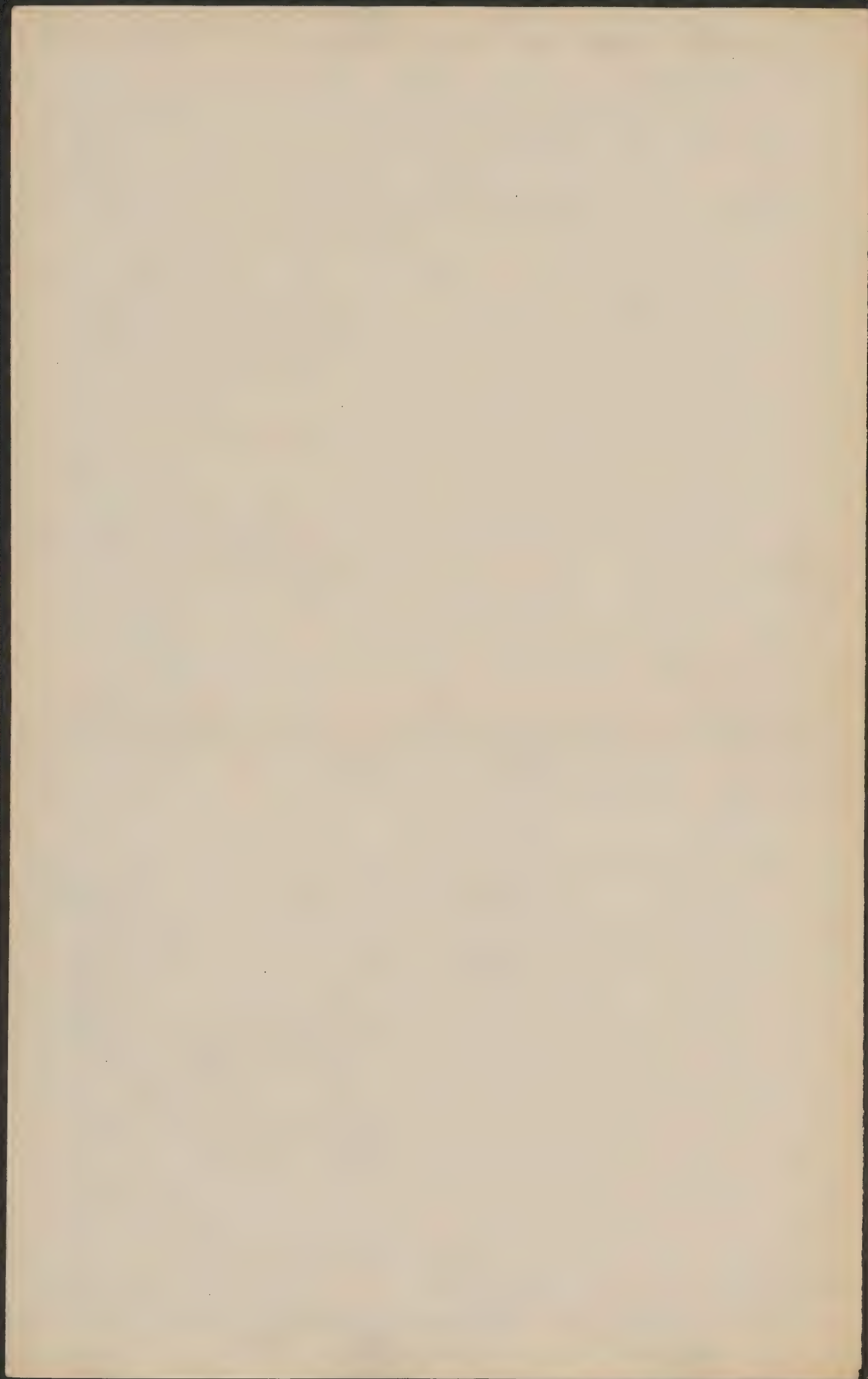
~~Beobachtungen sind also auf Naphthalin und Carbonsäuren beschränkt~~

Ein gemeinsamer Zug dieser verschiedenen Beobachtungen ist die rasche Veränderung des Potentials in der Nähe des Neutralitätspunktes, dagegen würde es scheinen <sup>als ob</sup> ~~daß~~ dasselbe in konzentrierteren Lösungen <sup>einem</sup> konstanten Wert entsprechen würde (Vergl. Naphthalin).

Da Perrin durch Versuche mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Diaphragma feststellte, dass Zusetzen einwertiger Säuren wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  in gleicher Weise wirken, indem sie negative Überführung hervorrufen, an dererseits dass einwertige Basen, wie  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sämtlich positive Überführung bewirken, während 0.01 normale Lösungen von Salzen wie  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{KNO}_3$ , überhaupt keine merkliche elektroosmotische Wirkung haben, so schließt er, dass es bei dieser Erscheinung vor allem auf den Gehalt an  $\text{H}$  und  $\text{OH}$  Ionen ankommt, während andere einwertige Ionen sehr wenig wirksam sind.

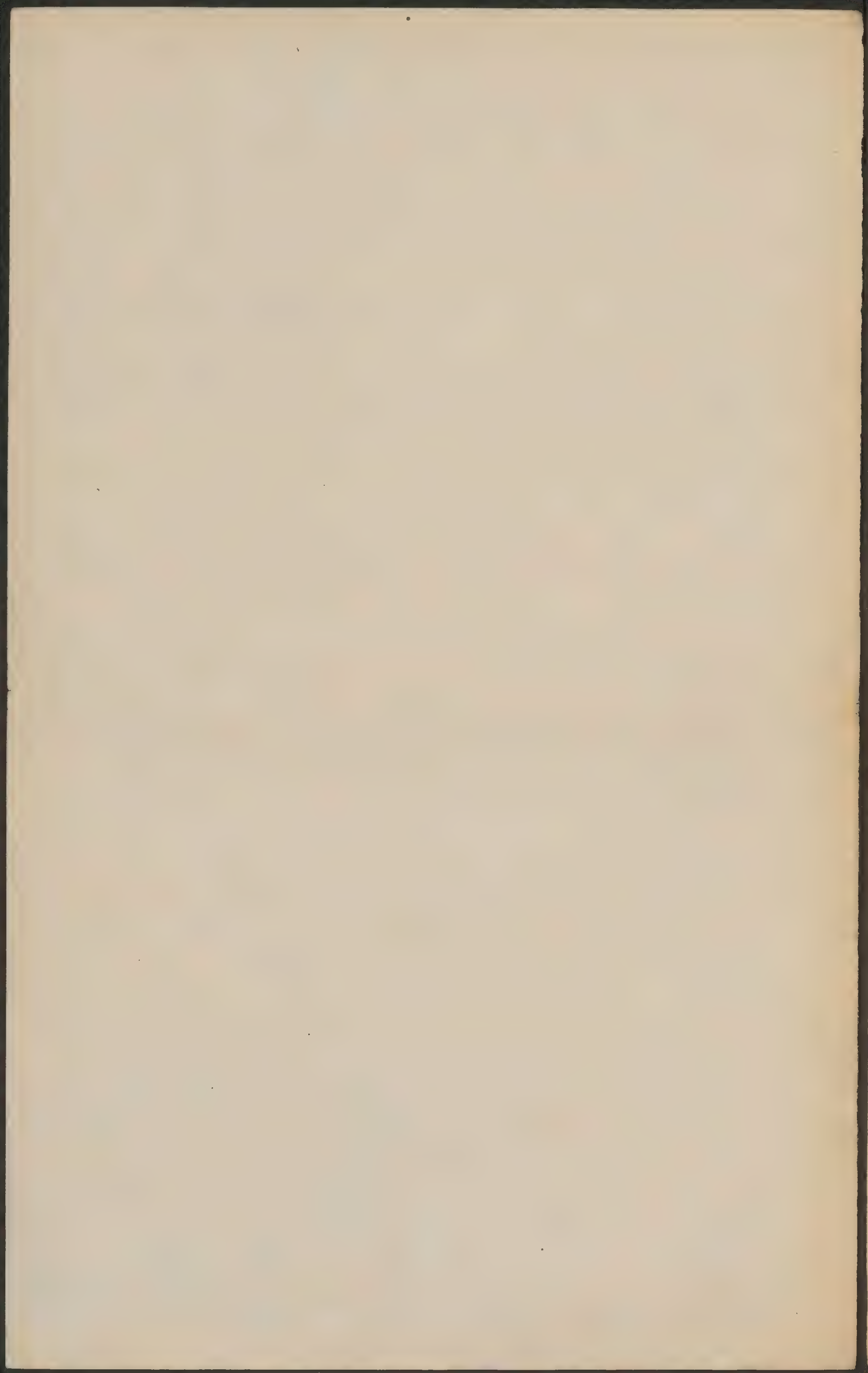
Man zeichnet sich diese Ionen vor den anderen durch ihre große elektrolytische Wandernngsgeschwindigkeit aus, daher sind ihre Dimensionen wahrscheinlich kleiner als jene der übrigen Ionen. Perrin meint, einen Gedanken von Langmuir weiter ausführend, dass dies ihre elektroosmotische Wirksamkeit erkläre; denn die Schwerpunkte der kleinen  $+\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  Ionen werden beim Contact mit einer festen Wand derselben näher stehen als dies für größere Ionen der Fall ist. Daher wird für die Ladung der unmittelbar der Wand anliegenden Flüssigkeitsschicht der Gehalt an  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  Ionen massgebend sein: in einer alkalischen Lösung wird sie negativ geladen sein, während die weiter entfernten Schichten eine äquivalente positive Ladung enthalten, ~~und~~ <sup>wird</sup> und die Flüssigkeit infolge dessen eine ~~fast~~ normale Überführung im Sinne des Stromes erfährt. ~~Das Wasser in Glasröhren verhält sich in dieser Weise~~ Das Wasser in Glasröhren verhält sich in dieser Weise verhält, nicht nach Perrin aber davon her, dass es ~~nicht~~ durch Hydrolyse des Glases an der Oberfläche derselben alkalisch wird.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Auch sonst <sup>wird</sup> ~~ist~~ das Verhalten des Glases ~~mit~~ <sup>mit</sup> dem von Perrin untersuchten Stoffen, <sup>(überbestimmen)</sup> ~~denn~~ <sup>denn</sup> ist bekannt, dass die positive Überführung des Wassers (in ~~der~~ <sup>im</sup> Contact mit Glas, bei Ansäuerung ~~des~~ <sup>des</sup> desselben stark abnimmt, dagegen durch Zusetzen von  $\text{KOH}$  <sup>nur wenig vergrößert wird</sup> ~~nicht merklich beeinflusst wird~~ (Vergl. z.B. A. Cohen und H. Raydt, Ann. d. Phys. 30, 793, 1909; A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909.)











man müsser sie in weit grösseren Mengen zugesetzt werden als mehrwertige Ionen, wie das nachfolgende Beispiel zeigt:

$\text{CaCl}_2$ -Droptropfen;	0.002 KOH	+ 105	
	0.002 KOH 0.1 NaOH	+ 24	↑
	0.002 HCl	- 100	
	0.002 HCl 0.1 KBr	- 35	

Was nun die Erklärung dieses Einflusses der zugesetzten Ionen anbelangt, so meint Terrin, dass dieselben durch die entgegen gesetzte geladenen Ionen H oder OH bis an die Wand mitgeführt werden und desilbst deren Ladung kompensieren; worauf jedoch der Einfluss der Valenz beruht, versucht er nicht näher aufzuklären.

§ 52). <sup>zwischen</sup> [Vergleich Terrin's und Coehn's Resultaten] Terrin's Untersuchungen haben unzweifelhaft viel Neues zur Aufklärung der ganzen Frage beigetragen, obwohl gegen einzelne Punkte manche Einwendungen erhoben werden könnten. So z.B. dürften manche der benutzten Droptropfen erhebliches Leitvermögen besitzen, was die Anwendung der Helmholtz'schen Formeln zweifelhaft erscheinen lässt.

Auffallend ist der Contrast zwischen Terrin's und Coehn's Resultaten. Terrin neigt der Meinung zu, dass die Art der Wandsubstanz im Grunde genommen gleichgültig ist, dass in reinem Wasser ein jeder Elektrolyt neutral sei, und dass die Ausnahmen hiervon auf sekundären Einflüssen, eins besonders auf einem gewissen Grad von Zörligkeit der Wandsubstanz (z.B. Glas), beruhen.

Nach Coehn hingegen wäre die Dielektrizitätskonstante der Wand und der Flüssigkeit für das Ziehen der Doppelschicht massgebend. Es wäre wohl möglich, dass sich beide Anschauungen bis zu einem gewissen Grade vereinigen lassen, dass nämlich für reine Flüssigkeiten die Ansicht Coehn's die richtige ist, obwohl sonst der enorme Einfluss der Konzentration der H und OH Ionen, sowie der Wertigkeit anderer Ionen, durch Terrin sowie auch andere Forscher heute als sicher gestellt zu betrachten ist.

Trotzdem verbleiben dann noch zahlreiche Widersprüche zwischen beiden Untersuchungen, deren Aufklärung dringend erwünscht ist. So konnte Terrin bei gewissen Flüssigkeiten (Tropfenöl, Chloroform) keine Überführung constatieren, bei denen andere Beobachter (Quincke, Coehn) solche deutlich wahrnahmen. Andererseits scheint Coehn's Regel mit jenen Beobachtungen Terrin's in Widerspruch zu stehen, denen zufolge reines Wasser in Form von Aluminiumoxyd, Chromchlorid, Naryumsulfat - Droptropfen negativ

Die Zahlen Terrin's wohl am besten den Einfluss der Wertigkeit; sie dürften jedoch nicht verallgemeinert werden, da die Verhältnisse je nach der Art des angewendeten Droptropfen und der Konzentration der Ionen verschieden sein können.

Trunklich ist Tropfen nach Terrin's Angaben die Konzentration (in Millimol pro Liter) der verschiedenen Elektrolyten, welche zu einer sauren, resp. alkalischen Flüssigkeit zugesetzt werden müssen, um deren Überführung gerade auf die Hälfte herabzusetzen:

Kalkwasser	Chromchlorid	KOH	HgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Fe(Cy) <sub>6</sub>
NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
0.05	0.002	0.001	0.001	0.0001
in schwach alkal. Lösung	in schwach saurer Lösung			

1) H. Freundlich, Kapillarelektronik 1909 p. 238.

2) Ein ~~Tropfen~~ Wasser in Berührung mit Tonerde ist positive Überspannung sicherstehend. Wiedemann, Quincke, Grunwald u.

|||||



Überführung zeigen sollte. Oder sollten diese Stoffe ein größeres  $K$  besitzen als Wasser?

§ 53) [Andere Versuche über Einfluss der Konzentration seltenerer Elektrolyte, Cameron u. Öttinger, v. d. Ven, Riety]. <sup>quantitative</sup> ~~Quantitative~~ mit ~~den angegebenen~~ Perrin's Schlüssen übereinstimmende Resultate haben in einem bestimmten Falle, ~~namlich~~ Cameron u. Öttinger <sup>1)</sup> bei Versuchen über Strömungsströme erhalten. Die mit verdünnten Lösungen von  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NH_4OH$ ,  $KOH$ ,  $KCl$  in Glas Kapillaren ausgeführten Messungen gaben sehr schwankende Resultate, jedoch deutlich höhere in alkalischen als in sauren Lösungen.

Im Mittel nehmen die Verfasser <sup>als Wert des Potentialsprungs</sup> für  $\frac{1}{5000} - \frac{1}{2500}$  normale saure Lösungen <sup>bis 4.5</sup> den Wert 4 Volt, für alkalische 5.5 Volt an. Dabei benutzten sie jedoch die Formel (22), ohne den Factor  $K$  einzuführen. Wird dasselbe in der angegebenen Weise interpretiert, so folgt daraus für Glas-alkalische Lösung:  $\varphi_1 - \varphi_2 = +0.069$  Volt, für saure Lösung  $\varphi_1 - \varphi_2 = +0.050$  Volt. Hierauf kommen wir im § 70 noch zurück.

<sup>also</sup> Auf Lösungen von starker Konzentration <sup>[sca. 0.1-1 norm.]</sup> beziehen sich die elektroosmotischen Überführungsversuche von v. d. Ven. <sup>2)</sup> Derselbe findet, dass die durch Ton-diaphragmen überführte Lösungsmenge proportional ist dem Verhältnis der Stromstärke zu der pro Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Salz.

Da bei diesen Lösungen das spezifische Leitvermögen mit einiger Annäherung proportional ist der Konzentration, wird dies durch die Zähigkeit der Lösung, <sup>wird</sup> ~~ist~~ aus Formel (23) <sup>(folgt)</sup> dass die Potentialdifferenz ( $\varphi_1 - \varphi_2$ ) in diesem Ausdruck von der Konzentration ziemlich unabhängig ist. Allgemeiner Bedeutung dürfte jedoch jener Satz wohl kaum besitzen. [Vergl. § 48, 50]. Interessant ist, dass die Sulfate von Eisen, Nickel, Zink, Kupfer positiv, dagegen die Chloride und Nitrate derselben Metalle negative Überführung aufweisen.

Konzentrationen ~~anderer~~ mittlerer Erdenordnung verwendete Riety <sup>3)</sup> in seinen im § 30 erwähnten Versuchen über Strömungsströme, die durch  $CuSO_4$ -Lösungen in Glas Kapillaren erzeugt wurden. Aus den Angaben dieses

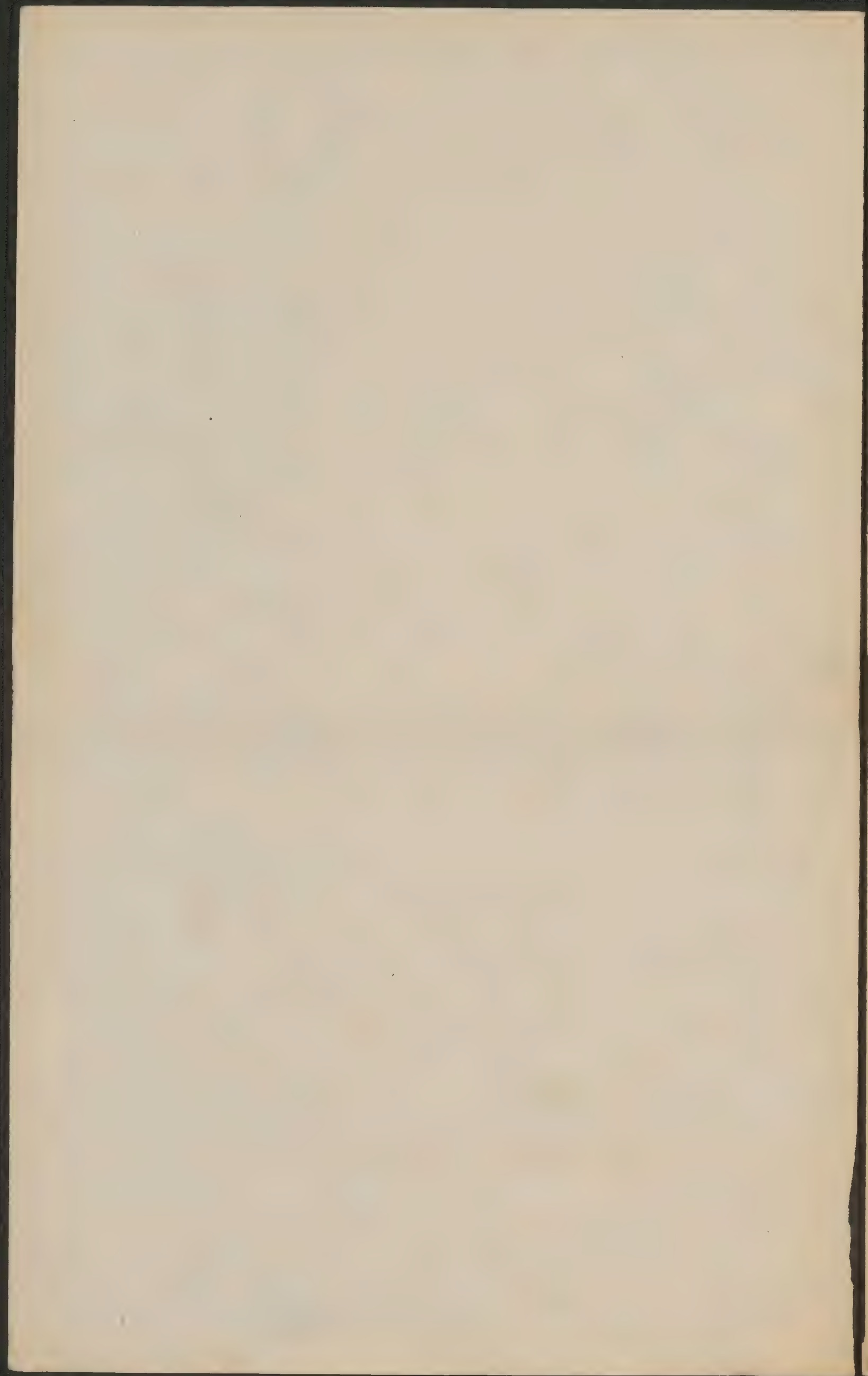
<sup>1)</sup> A. Cameron u. E. Öttinger, Phil. Mag. 18, 586, 1909.

<sup>2)</sup> E. Van d. Ven, Arch. Musé. Teyler, (2) 8, 93, 199, 363, 390, 489 (1902/3), 9, 97, 217, 573 (1904/5);

11, 125 (1908). Versuche über elektrische Osmose, <sup>durch Ton-diaphragmen</sup> ~~wurden~~ <sup>geführt</sup> ausgeführt von: Frazer u. Holmes, Ann. Chem. Journ.

26, 28, 1907; 40, 319, 1908. Danach sollte die Osmose von 0.001 norm. Lösungen der Nitrate von K, Na,  $NH_4$ , Li,

<sup>3)</sup> L. Riety, C. R. 152, 1375, 1911.  $Ca$ ,  $Rb$ ,  $La$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  im umgekehrten Verhältnis stehen zur Geschwindigkeit des Kations, dividiert durch seine Wertigkeit.





Tiefenur ergibt sich nach Formel (22) die in der folgenden Tabelle als  $\varphi_i - \varphi_o$  angegebenen Potentialsprünge:

Konzentr.	$\frac{g}{\text{Liter}}$	Normal.	$E/P$	$1/6 \cdot 10^4$	$\varphi_i - \varphi_o$
20		$1/8$	0.00019	62.2	0.0017
10		$1/16$	0.00035	36.8	0.0018
5		$1/32$	0.00060	20.6	0.0017
2.5		$1/64$	0.00079	12.5	0.0014
2		$1/80$	0.0012	10.1	0.0017
1.25		$1/128$	0.0025	6.8	0.0024
1		$1/160$	0.0031	5.9	0.0058

Es würde also folgen, dass der Potentialsprung in verdünnter Lösung von der Konzentration abhängt und zwar mit Zunahme desselben rasch kleiner wird, jedoch in konzentrierteren Lösungen hiervon unabhängig ist, was mit den ~~in~~ für Ton-diaphragmen erhaltenen Resultaten V. d. J. d. d. d. übereinstimmen würde.

Der auf konzentrierte Lösung bezügliche Grenzwert würde somit nur ca.  $\frac{1}{30}$  des Normaleswertes für reines Wasser betragen.

Von Nicht-elektrolyten scheinen bisher nur Zuckerslösungen genauer untersucht worden zu sein. Vgl. Öttinger § 29 (Nachtr. § 54). [Versuche mit anderen Lösungsmitteln]. Von anderen Lösungsmitteln als Wasser ist bisher nur der Methylalkohol durch Dandonin<sup>1)</sup> eingehender ~~untersucht~~ <sup>studiert</sup> worden. Dandonin benutzte hierbei die Perrin'sche Versuchsmethode, und erhielt auch ganz andere Resultate. (mit Anwendung etwas größerer Potentiale)

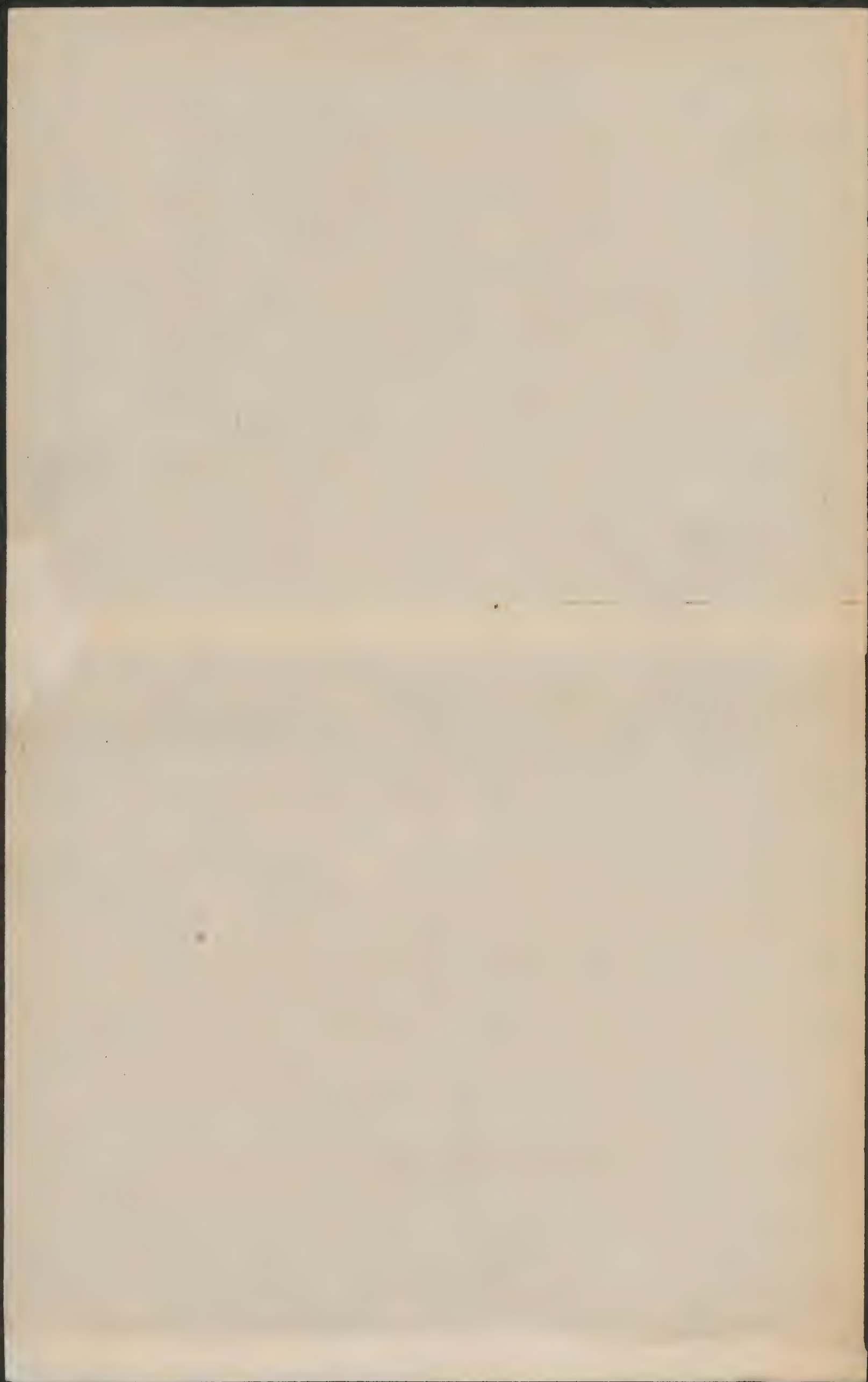
Methylalkohol wird in Diaphragmen von  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  anodisch, in  $\text{S}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbI}_2$  kathodisch überföhrt, ähnlich wie dies bei Wasser der Fall ist.

Zusatz von  $\text{H}^+$  Ionen (z.B.  $\text{HCl}$ ) vermindert die kathodische Überföhrtung.

Gleichen wirken bei anodischer Überföhrtung die Ionen  $\text{CH}_3\text{O}$ , welche in Alkoholen dieselbe Rolle spielen wie  $\text{OH}$  Ionen in Alkalien. <sup>(Einkörperung)</sup> (Zusatz von  $\text{KCH}_3\text{O}$  kann in diesem Falle die elektrische Endosmose ganz aufheben, in größerer Konzentration den Sinn desselben umkehren.)

<sup>Zusatz</sup> ~~von~~ <sup>Kationen</sup> ~~polyvalenter Kationen~~ ~~bei Anwendung~~ <sup>ist wenig Einfluss aus bei</sup> Anwendung von Diaphragmen, in denen die Flüssigkeit anodisch überföhrt wird, ~~die~~ welche also selber positive Ladung besitzen; dagegen wird die Osmose in negativen Diaphragmen stark vermindert, eventuell auch umgekehrt.

<sup>1)</sup> A. Dandonin C.R. 138, 898, 1165, 1904.





In analoger Weise wirken polyvalente Anionen auf positive Diaphragmen.  
 (nicht dissoziiertes) Stoffe, wie Benzol, Naphthalin, Menthol, Kampher, üben keine merkliche Wirkung aus.

Schult<sup>1)</sup> endlich ist noch eine Beobachtung von Ascoli<sup>2)</sup> zu erwähnen, welcher bei Anwendung eines Diaphragmas aus  $Al_2O_3$  für flüssiges Ammoniak schwache anodische Überführung konstatierte. Wenn in der Flüssigkeit Natrium aufgelöst war, so trat Elektrolyse im umgekehrten Sinne, und in viel stärkerem Maße auf. Derrin sieht dies als eine Bestätigung seiner Beobachtungen an, da flüssiges Ammoniak ( $K=22$ ) ein gut leitendes Lösungsmittel ist.

<sup>1)</sup> N. Ascoli, C.R. 137, 1253, 1902.

[Nachtrag] In einer unlängst publizierten Arbeit<sup>3)</sup> hat Grumbach mittels der Methode der Strömungsströme (durch Glaskapillaren) die Abhängigkeit des elektrischen Potentials der Doppelschicht einer 0.001 norm. KCl Lösung von der Natur des Lösungsmittels ~~und~~ untersucht. Insbesondere handelte es sich ihm um die Änderung des Wertes  $K(\varphi_1 - \varphi_2)$ , welche eintritt wenn anstatt reinen Wassers <sup>wasserige</sup> Lösungen von Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-Alkohol oder Phenol als Lösungsmittel verwendet werden. Als Beispiel sei eine auf Methylalkohol bezügliche Tabelle angeführt, in welcher  $x$  die Anzahl Mole Alkohol pro 1000 cm<sup>3</sup> Lösung,  $y$  die relativen Werte der Größe  $K(\varphi_1 - \varphi_2)$  bedeutet:

x	0	0.542	0.672	1.00	1.45	2.00	3.11
y	1	0.948	0.937	0.901	0.874	0.869	0.693

Grumbach findet, dass man für verdünnte Lösungen annähernd eine Curve von der Gestalt  $1 - y^2 = \lambda x^2$  erhält, und bringt dies in Zusammenhang mit theoretischen, auf Grund der Absorptionstheorie entwickelten Speculationen.

<sup>3)</sup> A. Grumbach, Journ. d. phys. 2, 283, 385, 1912; Ann. chim. phys., 24, 433, 1911

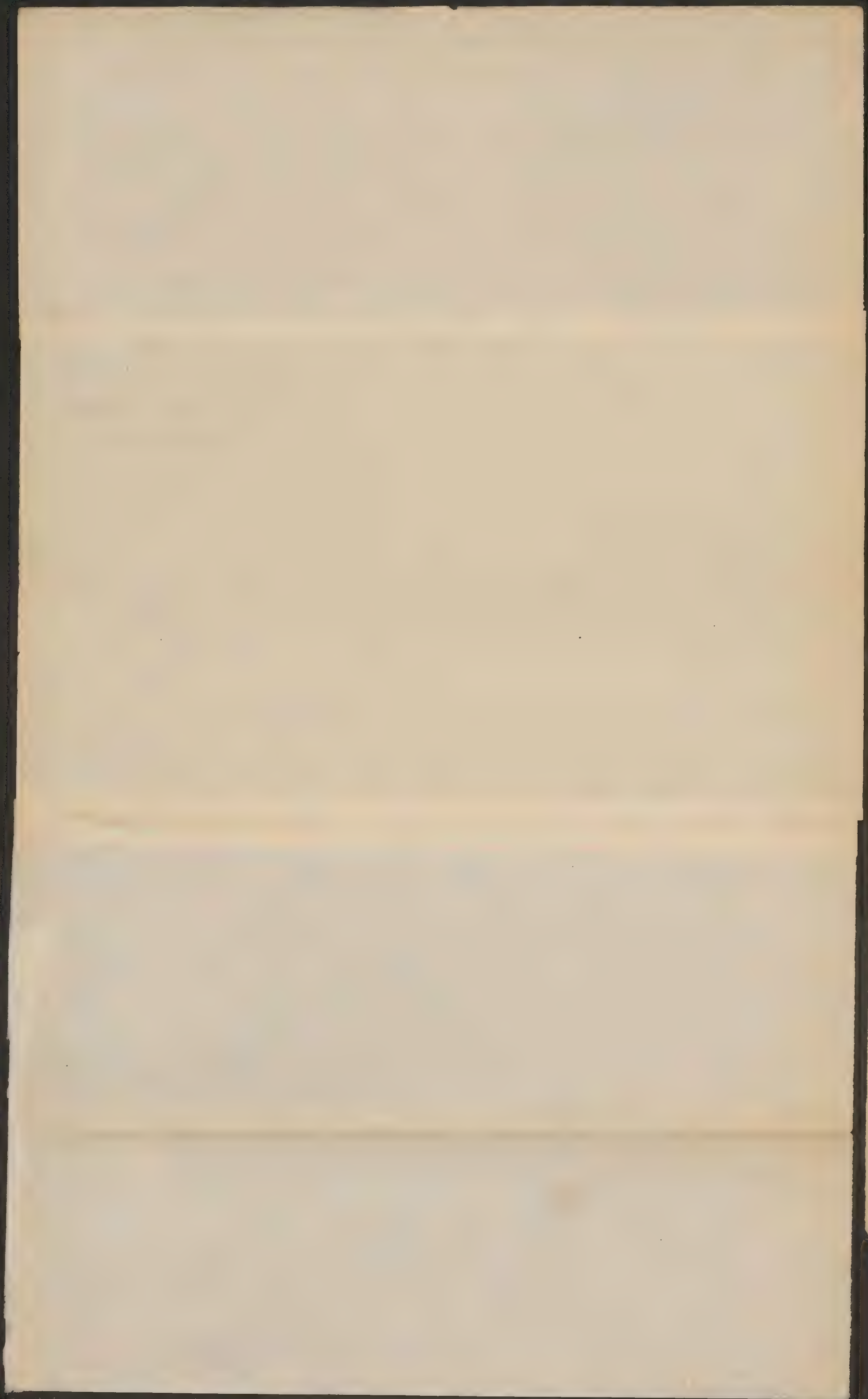
## II. ~~Die~~ Ergebnisse der Untersuchungen über Kataphoresen kolloidaler Lösungen.

§ 55). [Allgemeines]. ~~Die~~ Seit den Beobachtungen von Darns u. Schneider,<sup>1)</sup>

(Linder u. Piéron) u. A. war es bekannt, dass in kolloidalen Lösungen von ~~Asensulfid~~, Tonerde u. dergl., durch welche ein elektrischer Strom geleitet wird, die gelöste Substanz in der Richtung des Stromes ~~resp. in umgekehrter~~ (resp. in umgekehrter Richtung) wandert, und Coehn<sup>2)</sup> hat wohl zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass diese Erscheinung ~~nicht~~ mit der kataphoretischen Überführung kleiner suspendierten Teilchen, wie sie Gruncke § 6 beobachtet hat, identisch ist. Nachdem es heute außer Zweifel steht, dass die sogenannten kolloidalen Lösungen aus feinen suspendierten Teilchen bestehen, können wir diese Erscheinung und die darauf geknüpften Untersuchungen ohne weiteres hier einordnen.

Allerdings fallen die meisten dieser Versuche insofern ausser den Rahmen der üblichen Theorie der Elektroosmose und Kataphoresen, als sich diese <sup>gründlich</sup> nur auf isolierende Wände bezieht. Der einzige theoretisch einwandfreie Weg, die <sup>elektromagnetischen</sup> Potentialdifferenzen an der Oberfläche von Zellen zu bestimmen, wäre die Beobachtung der

<sup>1)</sup> C. Darns u. E. A. Schneider, Zs. f. phys. Chem. 8, 278, 1891. — H. Piéron u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 61, 148, 1892. — <sup>2)</sup> A. Coehn, Zs. f. phys. Chem. 4, 62, 1897. Coehn ~~setzt~~ <sup>setzt</sup> den Begriff der kataphoretischen Wanderung sogar auf Rohrsäurelösungen ausdehnen: Zs. f. Elektrochem. 15, 652, 1909. siehe sonst noch Beobachtungen von W. Spring, Dull. d. Belg. 35, 380, 1898; Stürken 1899 + 1904; Lohy de Bruyn, Rec. trans. chim. d. Pays-Bas, 23, 155, 1904.





Elektronen oder die Strömungsströme in Kapillarröhren, da hier der Strom entlang der Oberfläche verläuft. Derartige Versuche sind aber (mit Ausnahme § 33, 48) bis heute nicht ausgeführt worden.

Ob dagegen bei Versuchen, wo ~~geladene~~ Diaphragmen aus leitenden Stoffen angewandt werden (Quincke, Perrin) oder wo es sich um Kataphoren suspendierter Metallteilchen handelt (Dutton u. A.) tatsächlich die durch Formeln (23) und (26) dargestellten elektromagnetischen Erscheinungen ~~Elektronen- und Kataphoren~~ rein zum Ausdruck kommen, ist von vornherein sehr zweifelhaft, es wäre sehr wahrscheinlich, dass hier störende Nebenwirkungen, wie ~~Polarisationserscheinungen, Konzentrationsänderungen, sich geltend machen~~

Dass insbesondere die Kataphoren leitender Teilchen in derselben Weise vor sich gehen sollte wie jene von Nichtleitern, erscheint vom Standpunkt der Theorie ganz merkwürdig, denn an der Oberfläche eines solchen gut leitenden Körperchens sollten ~~ja~~ die elektrischen Kräfte <sup>stehen</sup> beinahe senkrecht, so dass nur verschwindend kleine Tangentialkomponenten auf Verschiebung der Doppelschicht hinwirken würden. Allerdings wäre es wohl möglich, dass die Polarisation den Stromdurchgang an der Grenzfläche Metall-Lösung vollständig verhindert, so dass sich das Teilchen verhält wie ein Nichtleiter; dann wäre aber sehr wahrscheinlich, dass sich hier infolge Polarisationserscheinungen, Konzentrationsänderungen u. dergl. störende Nebenwirkungen geltend machen.)

Damit also die aus solchen Versuchen betrefFs der Doppelschicht  $\varphi_i - \varphi_o$  gezogenen Folgerungen als sichere Tatsache betrachtet werden können, erscheint es durchaus erforderlich, dass durch vergleichende Versuche mit Kapillarröhren die Richtigkeit der kataphoretischen Theorie für leitende Substanzen nachgewiesen wird.

Es schien uns nötig, auf diesen wichtigen Umstand hinzuweisen, welcher meistens stillschweigend übergangen wird. Mit diesem Vorbehalt wollen wir uns im Folgenden der oblichen Anschauungsweise anschließen.

§ 56). [Qualitative Beobachtungen.] In Bezug auf den Sinn der ~~Diaphragmen~~ <sup>Kataphoren</sup> schließen sich die Beobachtungen von Linder <sup>(Piston)</sup> jenen von Quincke, die an grösseren Teilchen angestellt waren, insofern an, als sie z. B. für Schellack, Kastor, Stärke, Amblinblau, Arsentrisulfid, Indigo, Kieselsäure, Schwefel in Wasser anodische Überführung constatieren, doch finden sich auch einige Substanzen mit kathodischer Kataphorese, nämlich Eisenhydroxyd, Hämoglobin, Hoffman's violett.

1) Vgl. z. B. die eigentümlichen von <sup>C.</sup> Christensen beobachteten Bewegungserscheinungen an polarisierendem Quecksilbertropfen, Ann. d. Phys. 12, 1072, 1903.

a

2

2

3)



Mogdala Roth, Methylviolett, Rosanilin hydrochlorid. Nach <sup>u. A.)</sup> Dutton werden auch die Hydroxyde anderer Metalle, wie <sup>Kupfer</sup> (Wismut, Blei, zur Kathode überführt, während edle Metalle wie Silber, Gold, Platin zur Anode wandern.

Schmuss zeigte, dass kolloidales Eisenhydroxyd je nach der Herstellungsart in zweierlei Form vorkommt, als grünes, Kathodisch wanderndes  ~~$Fe(OH)_3$~~   $Fe(OH)_2$  und als rotgelbes, anodisch wanderndes  $Fe_2(OH)_6$ . <sup>(Desiglich)</sup> ~~(weiterer Details des heute sehr angewachsenen)~~

auf Katakhorse & verschiedener Stoffe bezüglich <sup>(quantitativ)</sup> ~~(Detaillierungsmaterials)~~ ~~der Katakhorse~~ sowie des Zusammenhanges dieser Erscheinungen mit der ~~physikalischen~~ <sup>chemischen</sup> Chemie der Kolloide: Siehe die Literaturzusammenstellungen in: ~~A. Müller, Allgem. Chem. d. Kolloide Leipzig 1907; W. Ostwald, Grundriss d. Kolloidchemie 2. Aufl. Dresden 1911; H. Brummel, Kapillarchemie, Leipzig 1909.~~

§ 57). Vervollkommenung quantitativer Messungsmethoden. Quantitative Messungen der katakhoritischen Sedimentiergeschwindigkeit sind zuerst von Linder u. Picton <sup>2)</sup> für eine Lösung von Arsen trisulfid angestellt worden. Später haben Whitney u. Blake <sup>3)</sup> die Sache genauer untersucht. Sie verwendeten eine mit der kolloidalen Lösung <sup>(vertikal)</sup> angefüllte, beidseitig mit Membranen von Goldschlägerhaut ~~verschlossene~~ verschlossene Glasröhre (30-50 cm lang, ca 2,5 cm breit); die Elektroden befanden sich ausserhalb der Membranen, in Leitfähigkeitswasser; bei Einschaltung einer Akkumulatorbatterie bewegte sich das Kolloid (Gold ~~trichlorid~~) in die Richtung ~~der~~ gegen die Anode zu, so dass sich die Bewegung der Grenzfläche zwischen reiner Flüssigkeit (an der Kathode) und der ~~farbigen~~ <sup>rotgelben</sup> Lösung genau verfolgen liess.

Diese „makroskopische“ Beobachtungsmethode ist jedoch nicht sehr zuverlässig, da die Ergebnisse zeitlichen Veränderungen unterliegen. Teilweise rührt dies davon her, dass die Leitfähigkeit der Lösung erheblich grösser ist als jene der darüber liegenden klaren Flüssigkeit; dies bedingt <sup>(in der Literatur)</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> steileren Potentialabfall.

Whitney u. Blake erklären damit überhaupt das Entstehen der scharfen Trennungsfäche zwischen beiden Teilen, <sup>indem die zurückbleibenden</sup> ~~da die~~ <sup>langsam</sup> ~~langsam~~ Teilchen infolge desselben mit vermehrter Sedimentiergeschwindigkeit nachgeschoben würden. Das ist allerdings richtig, andererseits bemerken wir, dass ohnehin nach Formel (26) alle Teilchen ohne Rücksicht auf Grösse und Gestalt <sup>mit gleicher</sup> ~~mit gleicher~~ Sedimentiergeschwindigkeit wandern sollten; <sup>etwaige</sup> ~~etwaige~~ Unterabstände müssten sich sonst in <sup>(der Entstehung von)</sup> ~~in~~ flockigen Ungleichförmigkeiten der Teilchenzahl innerhalb der Lösungssäule zu erkennen geben.

~~Es~~ <sup>Es</sup> eine andere Störung der Gleichförmigkeit der Bewegung tritt meistens auf, nachdem die Grenzfläche ein Drittel der Röhrenlänge zurückgelegt hat: <sup>(indem sie sich)</sup> ~~(von da)~~ an <sup>(bewegt sie sich)</sup> ~~(bewegt sie sich)~~ merklich langsamer. Dies dürfte wahrscheinlich auf eine von der

2) H. Picton u. S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 71, 568, 1897. 1) A. Schmuss, Phys. Zs. 6, 506, 1905  
3) W. R. Whitney u. J. C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339, 1904.





Anodi ausgehende elektrolytische Konzentrationen an demselben zurückzuführen sein.

Überhaupt treten in der Nähe der Elektroden oft ganz abnormale Vorgänge auf, woraufhin infolge Konzentrationserhöhungen, namentlich <sup>durch</sup> Wanderung der  $H^+$ ,  $OH^-$  Ionen. <sup>1)</sup>

Eine bequeme Versuchsanordnung, mit Demütierung eines U-Rohrs, bei der auch das möglicherweise Fehlerquellen involvierende Zusammendrücken und Abblagen des <sup>unabhängigen</sup> Kollids vermieden wird, beschreibt Durton <sup>2)</sup>. Dabei wird der Mittelwert der in den beiden Schenkeln des U-Rohrs gemessenen Geschwindigkeiten als richtig angenommen.

Derselbe weist auch ~~noch~~ auf eine andere Fehlerquelle hin, nämlich den Gehalt an <sup>(Autor)</sup> gelöstem Elektrolyt in der kolloidalen Lösung, welcher die kataphoretische <sup>Geschwindigkeit</sup> beeinflusst. Dies zeigt sich in der Abhängigkeit derselben von der Leitfähigkeit der Lösung. So gibt Durton für kolloidales Kupfer (wahrscheinlich Kupferhydroxyd) folgende Zahlen:

Leitfähigkeit $\cdot 10^6$	:	8.2	7.7	6.5	5.8	4.3	3.1
$V \cdot 10^5$	:	24.9	28.4	25.4	25.4	70.4	130

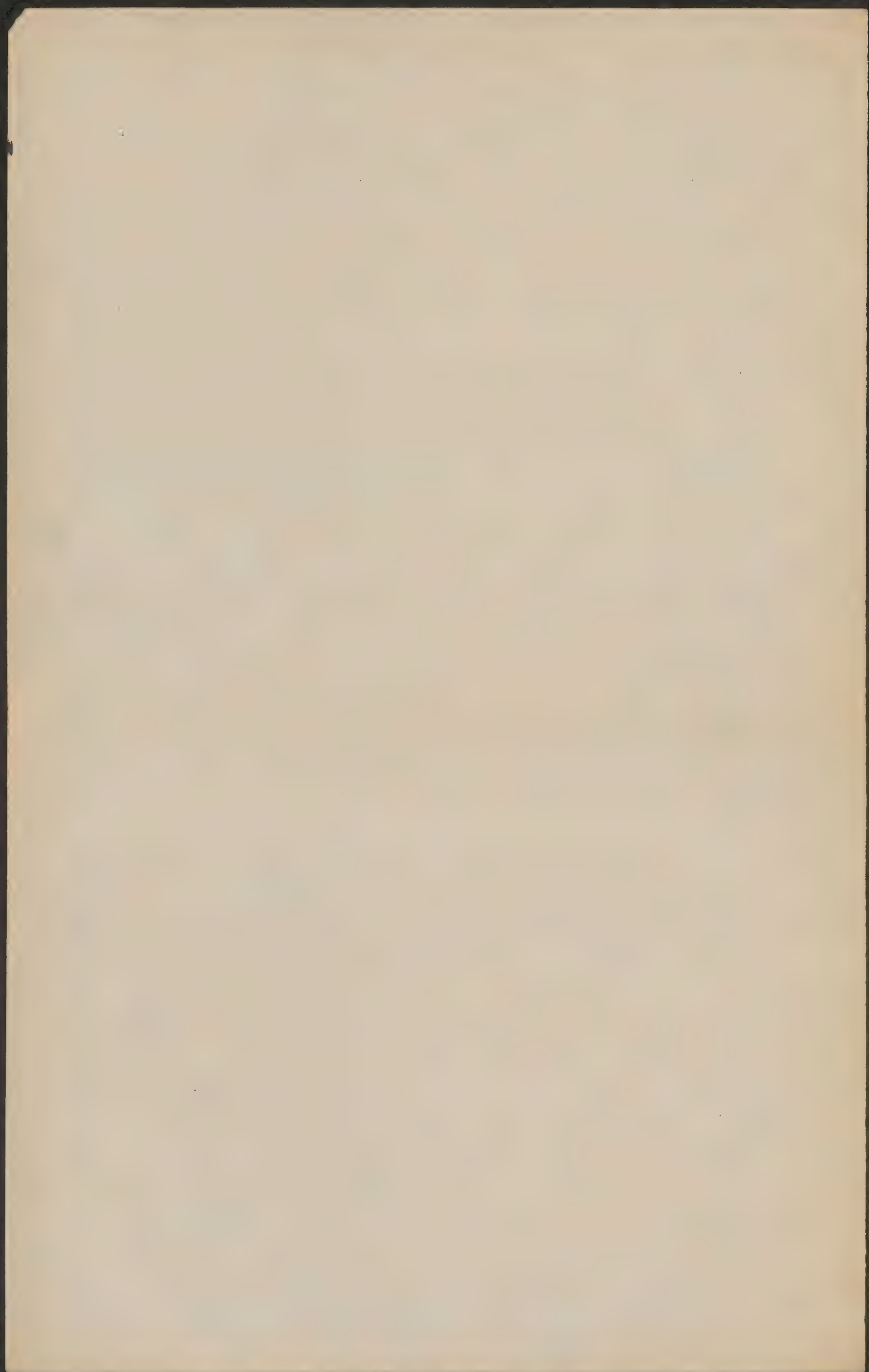
Eine andere Fehlerquelle wird von Ridsdale Ellis <sup>3)</sup> hervorgehoben: die elektromotorische Strömung der Flüssigkeit längs der Glaswände und die Rückströmung im Innern verursachen nämlich eine Deformation der empfangenen Grenzfläche zwischen Emulsion und reiner Flüssigkeit, so dass sie sich gegen die Anode hin ausbuchtet (bei anodischer Überführung der Teilchen); es ist dann zweifelhaft, auf welchem Punkt man die Wanderungsgeschwindigkeit beschreiben will. Dieser Einfluss ist besonders in engen Röhren bemerkbar. <sup>größerer Stromstärke</sup> Siehe § 20. Die ~~Stromstärke~~ <sup>größerer Stromstärke</sup> Stromen entstehen auch Strömungen infolge der Erwärmung der Flüssigkeit.

~~Die meisten~~ Die meisten vorher erwähnten Fehlerquellen, bleiben übrigens ohne Einfluss auf die unmittelbar nach Stromschluss beobachteten Anfangswerte der Geschwindigkeit zu genügend weiten Entfernungen und in genügender Entfernung von den Elektroden. Daher dürfte diese makroskopische Messmethode, welche sich durch leichte Anwendbarkeit auszeichnet und bei ultramikroskopischen Suspensionen allein anwendbar ist, doch nicht ganz zu verwerfen sein, wie R. Ellis (loc. cit.) meint. Allerdings <sup>wird</sup> dürfte die makroskopische Methode ~~unter~~ <sup>bei</sup> Demütierung der im § 20 dargestellten Berechnungsmethoden <sup>gibt</sup> eine größere Genauigkeit ergeben.

<sup>1)</sup> Siehe z.B. Gorton u. Linder, Whitney u. Blake, loc. cit.; Mayer u. E. Teller, C.R. 146, 826, 1908.

<sup>2)</sup> E. F. Durton, Phil. Mag. 11, 425, 1906; 12, 472, 1906; 17, 583, 1909; in der Tabelle unten mit (1) (2) (3) bezeichnet.

<sup>3)</sup> Ridsdale Ellis, Z.S. f. phys. Chem. 78, 321, 1911.

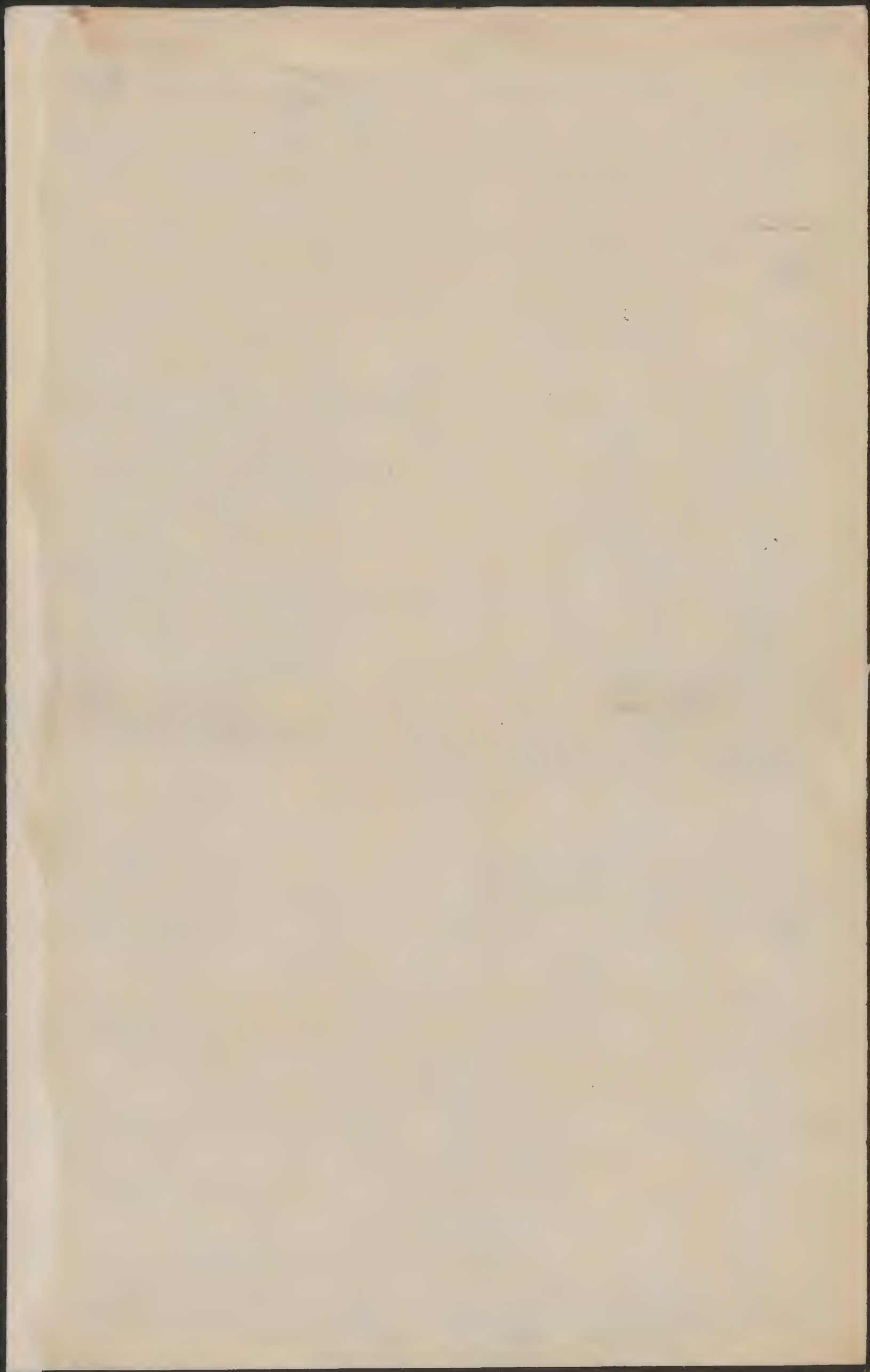




§ 58). [Resultate, Einheitsliche Stoffe]. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Anzahl von Bestimmungen der Kathodendrucke, Sauerstoffdruck  $V$  in reinem Wasser und anderen Lösungsmitteln, sowie der Werte  $\varphi_1 - \varphi_2$ , die sich daraus unter Annahme der Gültigkeit der Formel (26) ergeben. Das Minuszeichen bedeutet Wanderung zur Kathode.

Flüssigkeit	Substanz	Teilchen-Durchmesser	$V \cdot 10^5$	$\varphi_1 - \varphi_2$	Autor
Wasser	Zytopodien	30 $\mu$	25	0.037	Günther (1861)
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	unter 0.1 $\mu$	22	0.032	Piston u. Linder (1897)
	Quarz	1 $\mu$	30	0.044	Whitney u. Blake (1904)
	Darmerstein	unter 0.1 $\mu$	40	0.058	
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	40	0.058	
	Platin	"	30	0.044	
	Eisenhydroxyd	"	30	-0.044	
	Silber	"	33	0.048	Cotton u. Norton (1906)
	Gold	"	180	21.6	Dutton (1) (1906)
	Platin	"	20.3	0.030	
	Silber	"	23.6	0.034	
	Bismuth	"	11.0	-0.016	
	Plat (hydroxyd?)	"	12.0	-0.018	
	Eisen	"	19.0	-0.028	
	Kupfer (hydroxyd?)	"	180	33.0	Dutton (3) (1906)
	Silber	"	22.4	0.032	Dutton (2) (1906)
	Gold	"	33.0	0.048	
	Öl	2 $\mu$	250	0.063	Ridsdale Ellis (1911)
	Äther	"	27.0	0.035	
	Äther	"	31.1	0.041	
	Chloroform	"	10.0	0.013	
	Äther	"	18.1	0.024	
	Äther	"	17.7	0.023	
	Öl	"	23.0		V. C. Lewis (1909)
Methylalkohol	Plat	unter 0.1 $\mu$	-22	-0.046	Dutton (1) (1906)
	Zinn	"	-10.2	-0.021	
Äthylalkohol	Plat	"	-4.5	-0.024	"
	Zinn	"	-3.6	-0.019	
	Zinn	"	-2.8	-0.015	
Äthylacetat	Platin	"	2.3	+0.054	"
	Silber	"	1.7	+0.040	
	Gold	"	1.4	+0.030	

aus Tabelle





Es ergibt also diese <sup>[Kataphoretischen]</sup> Messungen tatsächlich Potentialdifferenzen derselben Größenordnung wie die direkten elektro-motrischen Bestimmungen; sonst ist ein quantitativer Vergleich bei der Dürftigkeit des bisherigen Materials noch nicht ausführbar.

§ 59). [Elektrolytzusätze, isoelektrischer Punkt, qualitative Beobachtungen]. Schon Lindner u. Picton (loc. cit.) haben bemerkt, dass die kataphoretische Sauerwindigkeit durch Elektrolytzusätze geändert wird, ~~mit anderen Worten die Teilchen in sauren Lösungen eine Tendenz zu kathodischer, in alkalischen zu anodischer Wanderung zeigen~~ und zwar dass Säuren eine kathodische Alkalien eine anodische Überföhrung begünstigen. Hardy<sup>1)</sup> beobachtete dies besonders deutlich an ~~dem kolloidalen Albumin~~ <sup>(durch Hitzeeinfloss)</sup> Albumin, welches je nach Säure- oder Alkali Zusatz in einen oder anderen Sinne wanderte, und bemerkt<sup>2)</sup> dass Lösungen, welche sich im isoelektrischen Punkt befinden, ~~keine Kataphorese zeigen~~ [d. h. dass deren Teilchen keine Kataphorese aufweisen] sich durch besonders leichte Ausföllbarkeit auszeichnen.

Dilliter<sup>2)</sup> untersuchte diese Erscheinungen für eine Reihe von Metallen (Pt, Au, Pd, Ag, Hg, Fe) mittelst verschiedener Kataphoretischer Versuchsmethoden, wie 20. Ablenkung von frei aufgehängten in die Flüssigkeit eintauchenden Dröhten, Kataphoren Kolloidaler Metalllösungen, Erzeugung von ~~den~~ Kataphoretischen Strömen mittelst fallender Metallpulver u. dergl. Der Zweck seiner Arbeit war jedoch nicht die Untersuchung der Abhängigkeit des Potentialsprunges ( $\varphi_1 - \varphi_0$ ) der Doppelschicht von der Zusammensetzung der Lösung, sondern die Bestimmung der Potentialdifferenz einer gerade elektro-motrisch neutralen Lösung gegen eine 0.1 NCl Kalomel-Elektrode. Nach Dilliter bewirkt nämlich das Vorhandensein der elektro-motrischen Wirkung, dass die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall verschwindet, und dies würde die Bestimmung absoluter Potentiale in der Spannungsreihe der Metalle ermöglichen. ~~Auf diese Überlegungen kommen wir noch im § zurück.~~

Hier sei nur als Beispiel eine, ~~auf Kataphorese~~ <sup>aus der kataphoretischen Beobachtung</sup> angeführte, die sich auf Kataphorese einer kolloidalen Platinlösung bezieht, welcher Formaldehyd in wachsenden Mengen zugesetzt wurde. Solange die Potentiale einer in die Lösung eingetauchten platinirten Platin-Elektrode gegen die Kalomel-Elektrode betragen:

0.16, 0.14 Volt, wanderten die Pt Teilchen zur Kathode, bei 0.13 bis 0.12 Volt war die Bewegung unmerklich, bei 0.11, 0.10, 0.05 Volt wanderten sie zur Anode.

Derselbe Umkehrpunkt 0.12 Volt ergab sich bei Zusatz von anderen Stoff (wie  $K_2CrO_4$ ,

1) W. B. Hardy, Zs. f. phys. Chem. 33, 385, 1900; Vergl. auch W. Panli, Deuts. z. chem. Physik. u. Zool. 7, 531, 1906.  
 2) J. Dilliter, Zs. f. phys. Chem. 45, 307, 1903; 48, 513, 542, 1904; 49, 709, 1904; 51, 129, 167, 1905;  
 Ann. d. Phys. 11, 902, 937, 1903; 13, 827, 1904; Zs. f. Elektrochem. 8, 638, 1902; 14, 624, 1908; 15, <sup>439</sup>, 1909.





$\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{O}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und übereinstimmende Resultate erhält Dehlinger bei Anwendung der anderen Versuchsmethoden.

Whitney u. Make<sup>1)</sup> versuchten vergeblich, Dehlinger's Resultate an kolloidalen Gold- und Platinslösungen zu verifizieren, und schoben die Abweichung der Beobachtungen denselben auf Rechnung eines von demselben behaupteten Vermischungs von Koagulation angewandten Elektrolytensatzes. Auch die mittels anderer Methoden ausgeführten Messungen Dehlinger's sind von ~~vielen~~ verschiedenen Seiten angegriffen worden (Siehe § 68). ~~Alle~~ Diese Polemik richtet sich jedoch nicht gegen die Behauptung, dass die elektromotorische Doppelschicht <sup>(was heute als sicher gilt)</sup> durch entsprechenden Elektrolytensatz zum Verschwinden gebracht werden könne, sondern gegen die Annahme, dass diese Erscheinung nur vom elektrischen Potential der Lösung eindeutig abhängt.

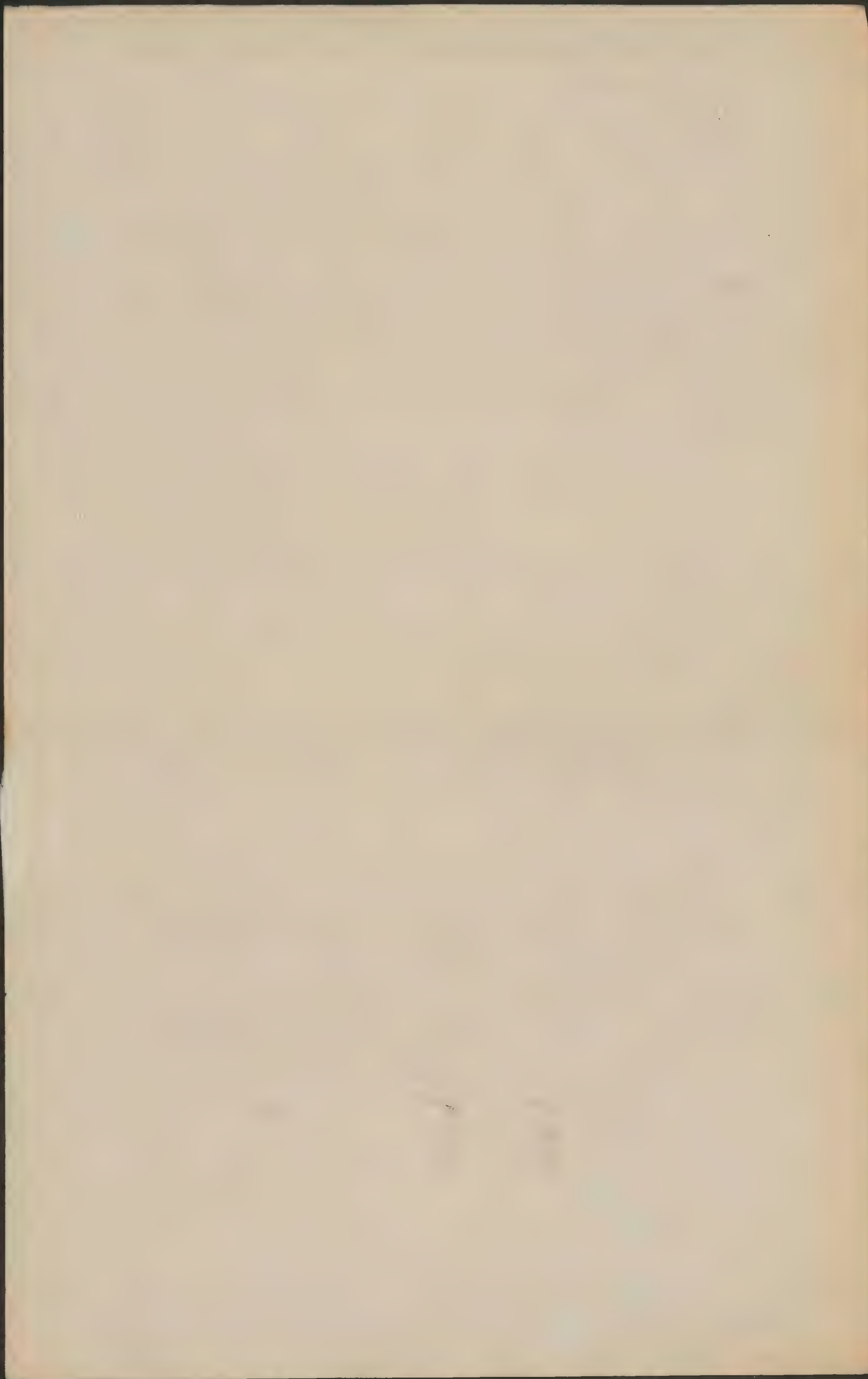
§ 60. [Quantitative Messungen von Dutton]. Quantitative Angaben über die eben besprochene Erscheinung hat Dutton geliefert, indem er den Einfluss eines Zusatzes von Aluminiumsulfat auf die kataphorische Sedimentiergeschwindigkeit von Gold, Platin und Kupfer(-hydroxyd?) <sup>in der früher erwähnten Weise</sup> genau gemessen hat.

Diese Messungen sind aus dem Grunde interessant, da die erstgenannten Metalleilchen negative Ladungen tragen, dagegen Kupferhydroxyd positiv; nach den Erfahrungen Perrin's war also zu erwarten, dass bei erstem das Alkali Radikal, bei letzterem das Säure Radikal die Neutralisation der elektrischen Doppelschicht bewirken würde, und dass hierbei der Einfluss der Wertigkeit derselben hervortreten müsste.

Diese Vermutung wurde durch die Versuchsergebnisse, welche wir nachstehend wiedergeben, vollkommen bestätigt. Es bedeutet hierbei:  $C$  ~~den~~ <sup>den</sup> Gehalt der kolloidalen Lösung an Metall, in gr. auf 100 cm<sup>3</sup>,  $c$  die Konzentration der zugesetzten <sup>Substanz in</sup> ~~Lösung~~ <sup>der Lösung</sup> in Gramm des wirksamen Ions auf 100 cm<sup>3</sup>,  $c_m$  die Konzentration desselben in  $\pm$  Gramm-<sup>Kationen</sup> <sup>Anionen</sup> ~~Gramm-Ionen~~ pro Liter Lösung,  $V$  die beobachtete kataphorische Sedimentiergeschwindigkeit.

Lösung: C	Zusatz:	$c \cdot 10^3$	$c_m \cdot 10^6$	$C \cdot 10^5$	$c_m \cdot 10^6$	$V \cdot 10^5$
Gold	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	0	0	0	+22.4
		5.1	1.4	1.4	+5.1	+7.2
		14.0	3.8	14.0	-5.9	
		28.4	7.7	28.4	-13.8	

1) loc. cit. § 57.  
2) loc. cit. § 57.





Lösung C	Zusatz	c. $10^5$	Cm. $10^6$	V. $10^5$
Kupfer $8.8 \cdot 10^{-3}$	KCl	0.0	0	<del>25.4</del> 24.9
		6.0	-17.0	<del>25.3</del> 25.7
		17.6	18.0	<del>25.0</del> 26.2
		26.2	74.0	<del>25.2</del> 22.8
		54.6	154.0	<del>25.1</del> 18.7
	$K_2SO_4$	0.0	0.0	+ 25.4
		7.2	- 7.7	+ 25.3
		17.8	19.2	+ 24.0
		15.6	18.4	+ 21.8
		89.0	96.0	+ 14.4
		142.4	153.0	+ 0.0
	$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.0	+ 23.4
		13.4	- 13.8	+ 21.5
		26.8	27.6	+ 19.2
		52.0	54.9	+ 18.5
	$K_3(PO_4)_2$	0.0	0.0	+ 25.4
		3.4	- 3.6	+ 21.5
		7.0	7.2	+ 16.8
		13.6	14.4	+ 3.4
		20.4	21.6	+ 4.8
		31.2	32.8	+ 7.9
	$K_6(FeCys)_2$	0.0	0.0	+ 20.4
		15.0	- 7.1	+ 14.0
		30.0	14.3	+ 3.8
		45.0	21.4	+ 1.0
		60.0	28.6	+ 1.5
		90.0	42.8	+ 9.1
Silber $6.5 \cdot 10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.0	+ 22.4
		- 1.4	+ 5.1	+ 7.2
		3.8	14.0	- 5.9
		7.7	28.4	- 13.8
Gold $6.2 \cdot 10^{-3}$	$Al_2(SO_4)_3$	0.0	0.0	+ 3.3
		1.9	+ 7.0	+ 17.1
		3.8	14.0	- 1.7
		6.3	25.2	- 13.5

Bemerkenswert ist, dass dabei das zweiwertige Anion  $SO_4$  in  $K_2SO_4$  und  $Al_2(SO_4)_3$  gleich stark wirkt, dass also tatsächlich die Natur des Kations in diesem Falle gleichgültig ist, ferner dass das dreiwertige Kation Al bei negativem Teilchen umgekehrt ebenso stark wirksam ist wie die dreiwertigen Anionen  $PO_4$ ,  $FeCys$  bei positiven Teilchen. Die zu vollständiger Neutralisation der Doppelschichtbedingung erforderlichen ~~großen~~ Ionenkonzentrationen würden diesen Messungen





gemäß betragen:

bei einwertigen Ionen (extrapoliert)	$600 \cdot 10^6$	} Gramm-Ion pro Liter
„ zweiwertigen „	$150 \cdot 10^6$	
„ dreiwertigen „	$15 \cdot 10^6$	

Eine quantitative Vergleichung mit Perrin's Resultaten § 49 ist nicht gut durchführbar, doch ist qualitativ vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Andererseits scheint aber in diesem Falle, entgegen Perrin's Ansicht, ~~unabhängig~~ die Anwesenheit freier Säure (oder Alkali) nicht erforderlich zu sein, um eine Potentialdifferenz  $\varphi_1 - \varphi_2$  zu erzeugen, indem sich die Teilchen in der Regel desto rascher bewegen je reiner das angewandte Wasser ist.

§ 61) [Quantitative Messungen von R. Ellis] Während die bisher besprochenen Messungen sich fast durchwegs auf kolloide Suspensionen von Metallen oder anderen leitenden Substanzen bezogen, hat R. Ellis in einer schon im § 20 zitierten, sehr bemerkenswerten Arbeit<sup>1)</sup> die Kathaphorese der Tröpfchen von Ölemlösungen studiert. Dies dürfte bisher der einzige genauer untersuchte Fall sein, wo die Leitfähigkeit ~~die Anwendbarkeit~~ der Theorie nicht beeinträchtigen kann; andererseits wäre hier die in § 32 erwähnte Correction infolge ~~mangelnder~~ Deformierbarkeit der Wand zu berücksichtigen.

Eine Messungsreihe bezog sich auf verschiedene Emulsionen in reinem Wasser, und ergab ~~hier~~ die in § 58 angeführten ~~sämtlichen~~ <sup>kathodischen</sup> ~~primären~~ ~~sekundären~~ Sekundärpartien, welche in Übereinstimmung mit Coehn's Regel sämtlich anodisch gerichtet waren.

Sodann wurde ein „besonders säurefrei“ Öl in Wasser beobachtet, dem kleine Mengen von HCl, oder NaOH zugesetzt waren. <sup>Aus den gemessenen kathodischen Sekundärpartien ergaben sich</sup> ~~Dies ergibt~~ für die Potentialdifferenzen

$\varphi_1 - \varphi_2$  an den Grenzflächen Wasser-Öl und Wasser-Glas (welche sich gleichfalls nach dem Verfahren § 20 berechnen lässt) folgende Resultate:

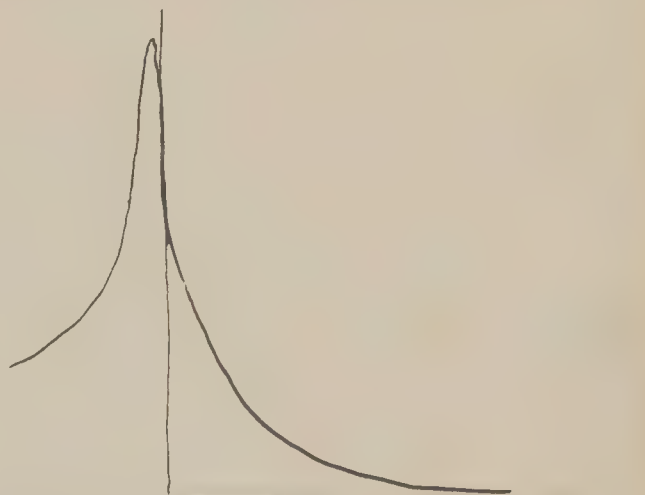
Flüssigkeit	V	$\varphi_1 - \varphi_2$ (Wasser-Öl)	$\varphi_1 - \varphi_2$ (Wasser-Glas)
0.1 norm. HCl	0.0	0.0	0.0
0.025 „ „	0.18	0.0022	0.0022
0.010 „ „	0.71	0.0088	0.0025
0.005 „ „	1.49	0.0185	0.0125
0.0 H <sub>2</sub> O	3.59	0.050	0.064
0.001 „ NaOH	5.78	0.072	0.049
0.002 „ „	5.44	0.068	0.049
0.01 „ „	3.42	0.042	0.029
0.05 „ „	1.75	0.022	0.0155

<sup>1)</sup> Ridsdale Ellis, ZS. f. phys. Chem. 78, 221, 1911.





~~§ 12. Die für Wasser-Öl ermittelten Werte~~ Die für Wasser-Öl ermittelten <sup>Werte</sup> ~~Werte~~, welche in ihrer Abhängigkeit von der Anzahl  $H^+$  und  $OH^-$  Ionen durch den Verlauf der Curve ~~Fig. 2~~ dargestellt werden, entsprechen dem von Terrin studierten Verhalten des Naphthalins und des Karbommodins, insofern als die Potentialdifferenz in schwach alkalischer Lösung grösser war, <sup>degen</sup> in saurer Lösung ~~kleiner~~ kleiner als in reinem Wasser. Doch gehen sie über die von jenen Beobachtern erhaltenen Resultate hinaus, indem sie eine Abnahme des Potentials in größerer Konzentration <sup>der alkalischen Lösung</sup> ~~darstellen~~, welche Terrin nicht bemerkte. Dagegen wurden negative Werte von  $\eta$ - $\eta_0$  selbst in der 0.1 norm. sauren Lösung noch nicht erreicht.



0.1 norm. NaOH

Fig. 2.

0.1 norm. HCl

Die Absolutwerte der Potentialdifferenzen sind wohl aus dem ~~oben~~ oben bemerkteten Grunde ~~stark~~ <sup>ist</sup> einer gewissen Verbesserung bedürftig, doch ~~ist~~ der allgemeine Charakter der Curve ~~sehr~~ <sup>die</sup> sehr instructiv. Auch Curve ~~Fig. 2~~ für Wasser-Glas hat einen analogen Verlauf, nur tritt in derselben (wohl infolge zufälliger Verunreinigungen oder der im § 20 besprochenen Unvollkommenheit der Berechnungsmethode) der Umstand nicht genügend hervor, dass das Maximum von  $\eta$ - $\eta_0$  in eine schwach alkalische Lösung (vielleicht ~~etwa~~ sogar unter 0.001 norm.) fallen dürfte.<sup>1)</sup>

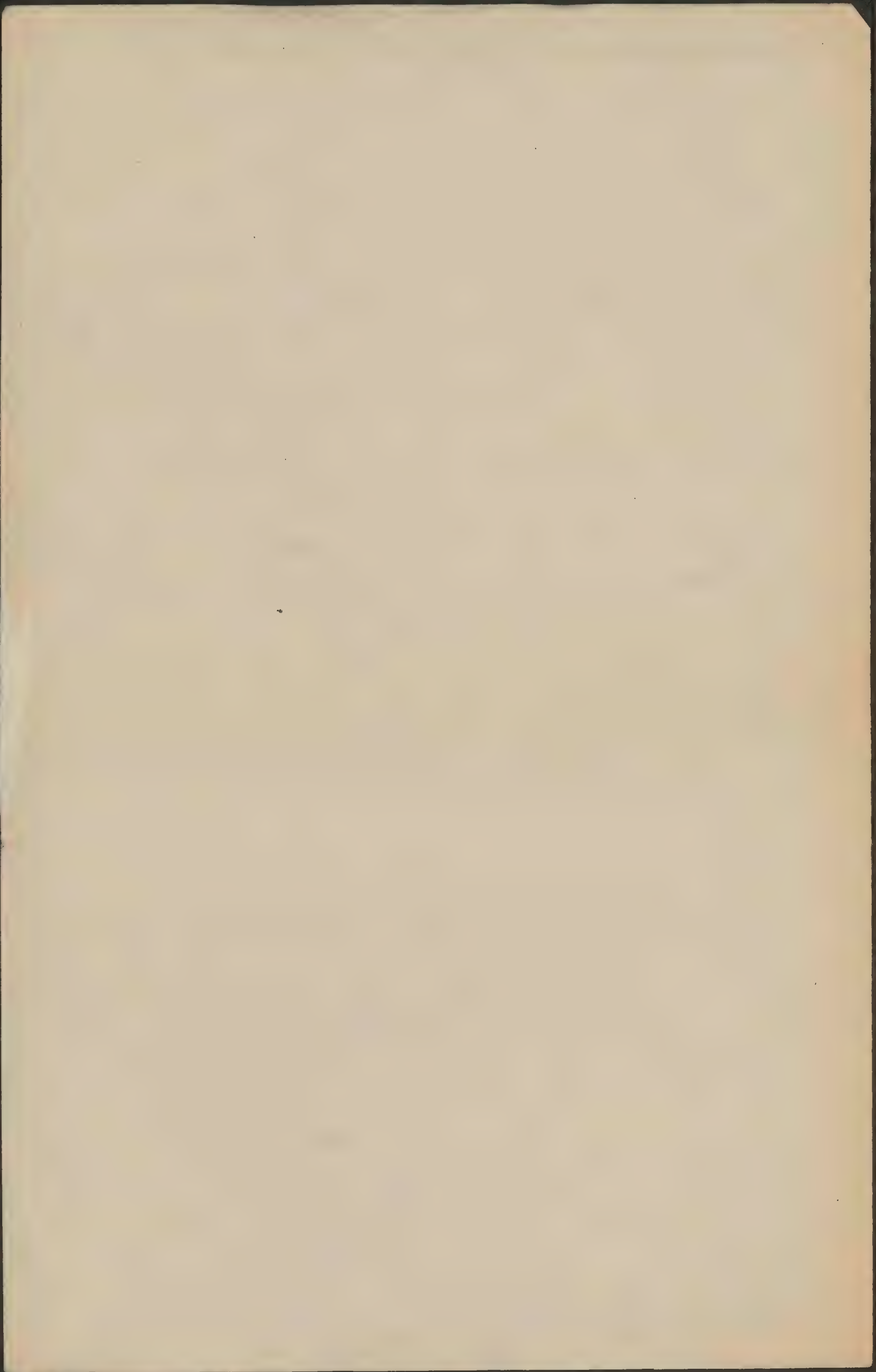
### III Zusammenhang mit der Stabilität der kolloidalen Lösungen.

#### § 12. [Koagulation im isoelektrischen Punkt, direkte Versuche von Hardy, Burton]

Eine ganz eigentümliche Erscheinung ist der Zusammenhang zwischen der aus Versuchen über Kataphoresis ~~abgeleiteten~~ <sup>2)</sup> abgeleiteten Doppelschichtladung und der Stabilität der kolloidalen Lösungen. Wie schon erwähnt, hatte Hardy bemerkt, dass durch Erwärmung modifiziertes Hühner-Eiweiß in sauren Lösungen, in denen es kathodisch wandert, wie auch in alkalischen, in denen es ~~anodisch~~ sich umgekehrt bewegt, stabil ist, und dass die Ausfällung gerade in dem isoelektrischen Punkte erfolgt, wo die Bewegung Null war. Auf die von Hardy gegebene Erklärung kommen wir im § 13 zurück.

<sup>1)</sup> Siehe Cameron u. Öttinger, loc. cit. § 53.

<sup>2)</sup> W. O. Hardy, Z. f. phys. Chem. **33**, 385, 1900; Proc. Roy. Soc. **66**, 110, 1900.





Aus dem äusserst umfangreichen, seitdem von zahlreichen Beobachtern angesammelten Beobachtungsmaterial scheint wohl zu folgen, dass ~~ein bestimmtes Verhältnis~~ diese Beziehung keine allgemeine Gültigkeit hat, indem Fälle konstatiert wurden, wo Koagulation <sup>insbesondere solchen die zu den "Suspensionskolloiden" gehören</sup> nicht im isoelektrischen Punkt eintritt, <sup>1)</sup> aber in einer ausgedehnten Klasse von Fällen ist ein solcher Zusammenhang sicher nachgewiesen. [Ausser den direkten Beobachtungen von Hardy (loc. cit.) und von Svedberg<sup>2)</sup>, sind hier insbesondere die vorher zitierten, genau quantitativen Messungen Dutton's ~~an~~ an Metallkolloiden anzuführen, bei denen der Parallelismus zwischen Abnahme der Kathodetischen Geschwindigkeit ~~in Folge von~~ (der Schnelligkeit des Fällungsprozesses mit der Elektrolytmenge quantitativ verfolgt ~~gemessen und konstatiert~~ wurde.

Als Beispiel führen wir die auf Zusatz von  $K_2SO_4$  zu kolloidalen Kupfer bezüglichen Beobachtungen an:

Kath. Geschw. V	25.4	25.3	24.0	21.8	14.4	0.0	$10^4 \frac{cm}{sec.}$
Koagulation erfolgt:	nicht merklich			in 2 Wochen	2 Stunden	1 Stunde	

### § 63). Parallelismus in der Beeinflussung von Stabilität und Elektrosmose durch Ionenansatz

Ausser den direkten Beobachtungen sind in weit ausgedehnterem Masse indirekte Nachweise eines solchen Zusammenhangs erbracht worden, indem die Fähigkeit verschiedener Elektrolyte Koagulation hervorzubringen ~~ist von derselben Funktion abhängt~~ durch dasselbe Gesetz bestimmt wird wie die Fähigkeit, die elektrische Doppelschichtladung zu neutralisieren (nach Perrin u. A.)

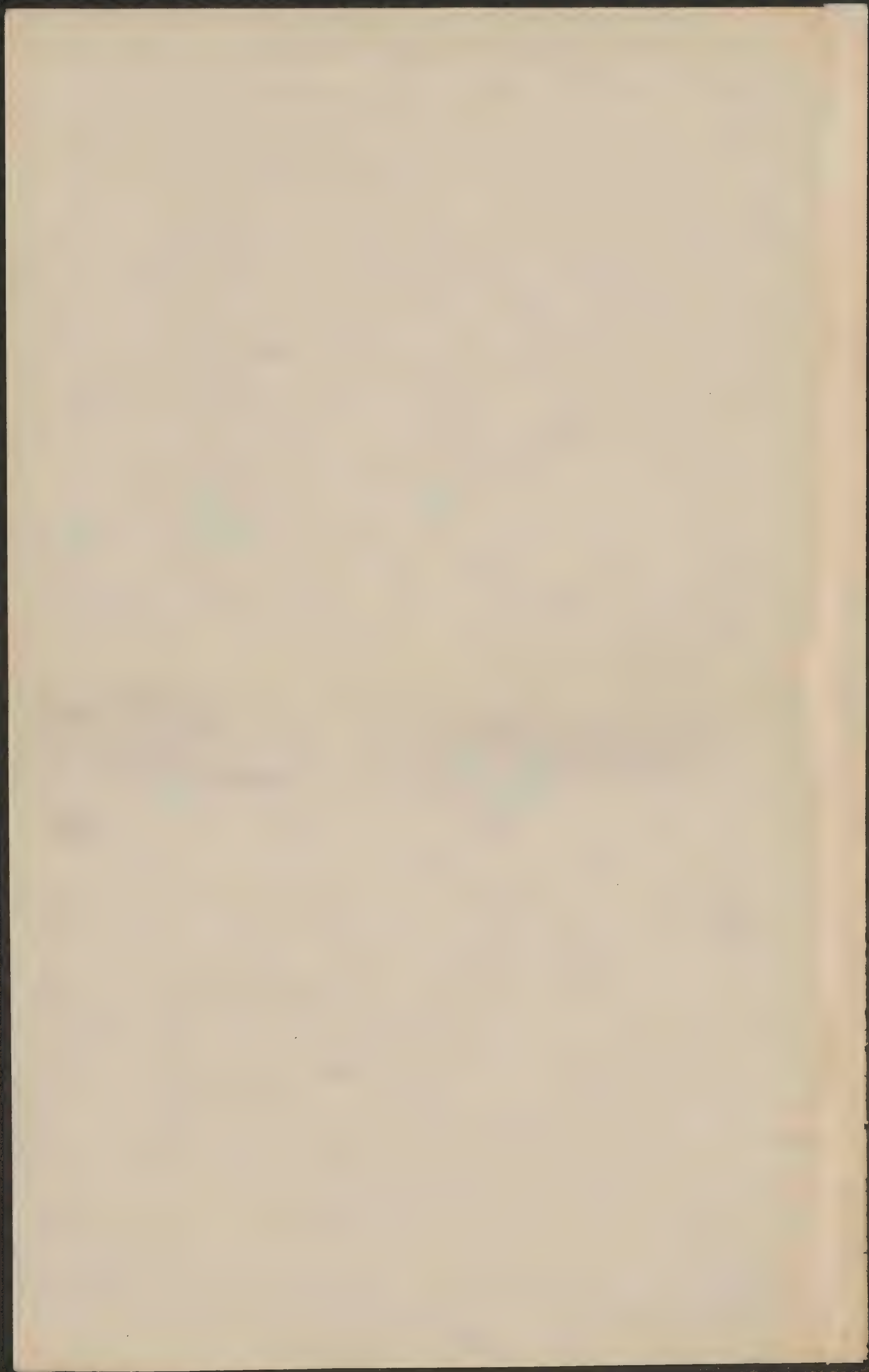
Insbesondere handelt es sich um folgende durch zahlreiche Forscher konstatierte Tatsachen:

- 1). Die Hardy'sche Fällungsregel: Kolloide Phasen werden nur von entgegen gesetzten geladenen Ionen koaguliert.

Es ist v. a. für die Koagulation der "negativen" Stoffe ~~z. B.~~ Arsentrisulfid, Kadmiumschwefel, Nektin, die Gegenwart von  $H^+$  oder Metallionen maßgebend, während die ~~Stabilität~~ Gegenwart von  $OH^-$  Ionen die Stabilität derartiger Kolloide nur noch vergrössert.

<sup>2)</sup> The. Svedberg, Nova Act. R. Soc. Upsal. 2, 153, 1907.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. J. Dillster, ZS. f. phys. Chem. 45, 327, 1904; 51, 129, 1905; S. Quincke, Ann. d. Phys. 7, 571, 1902; W. Blumming, ZS. f. phys. Chem. 41, 443, 1902; J. Reissig, Ann. d. Phys. 27, 180, 1908.





Nach Oredig<sup>1)</sup> sind Platinsole in schwach alkalischen Wasser stabiler als in reinem Wasser. Umgekehrt wird z.B. das positive Eisenhydroxyd durch Alkaliensatz coaguliert; wird jedoch zum Koagulum wieder Säure zugesetzt, so wird es wiederum in Lösung gebracht.<sup>2)</sup> Ausdrücklich zu bemerken, dass hierbei ~~nur~~ nur freie Ionen in Betracht kommen, daher fallen schwach dissoziierte Elektrolyte erst in viel stärkerer Konzentration als stark dissoziierte. Nicht-Elektrolyte sind in der Regel einflusslos.<sup>3)</sup>

## 2). Die Schulze'sche Wertigkeitsregel.<sup>4)</sup>

„Die Fällungskraft der Ionen ~~steigt~~ ~~an~~ ~~mit~~ ~~der~~ ~~Wertigkeit~~ ~~derselben~~“ ~~steigt~~ ~~an~~ ~~mit~~ ~~der~~ ~~Wertigkeit~~ ~~derselben~~. ~~Freie~~ ~~sind~~ jedoch H und OH ausgenommen, welche eine ausnahmsweise starke Fällungskraft ~~besitzen~~ für entgegengesetzt geladene Teilchen besitzen. Nach Schulze würde das Verhältnis gleichwertiger Konzentrationen ein, zwei, dreiwertiger Radikale betragen: 350 : 20 : 1. Nach Pioton und Linder wäre das Verhältnis der Fällungskraft solcher Ionen: 1 : 35 : 1023. <sup>5)</sup> Freundlich gibt beispielsweise folgende, an einem (~~positiven~~) Platinol in gleicher Weise Fällung bewirkenden Ionenkonzentrationen an:

KCl 2.2 ; NaCl<sub>2</sub> 0.058 ;  $\frac{1}{2}$  Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.013.

Übrigens sind konstante Verhältniszahlen überhaupt nicht vorhanden, da die Fällungswerte mit der Konzentration der zu fällenden Lösung sich ändern und es auch schwer ist eine einheitliche Methode zur Kontrolle des ~~Fällungs~~ Koagulationsvorganges anzugeben.

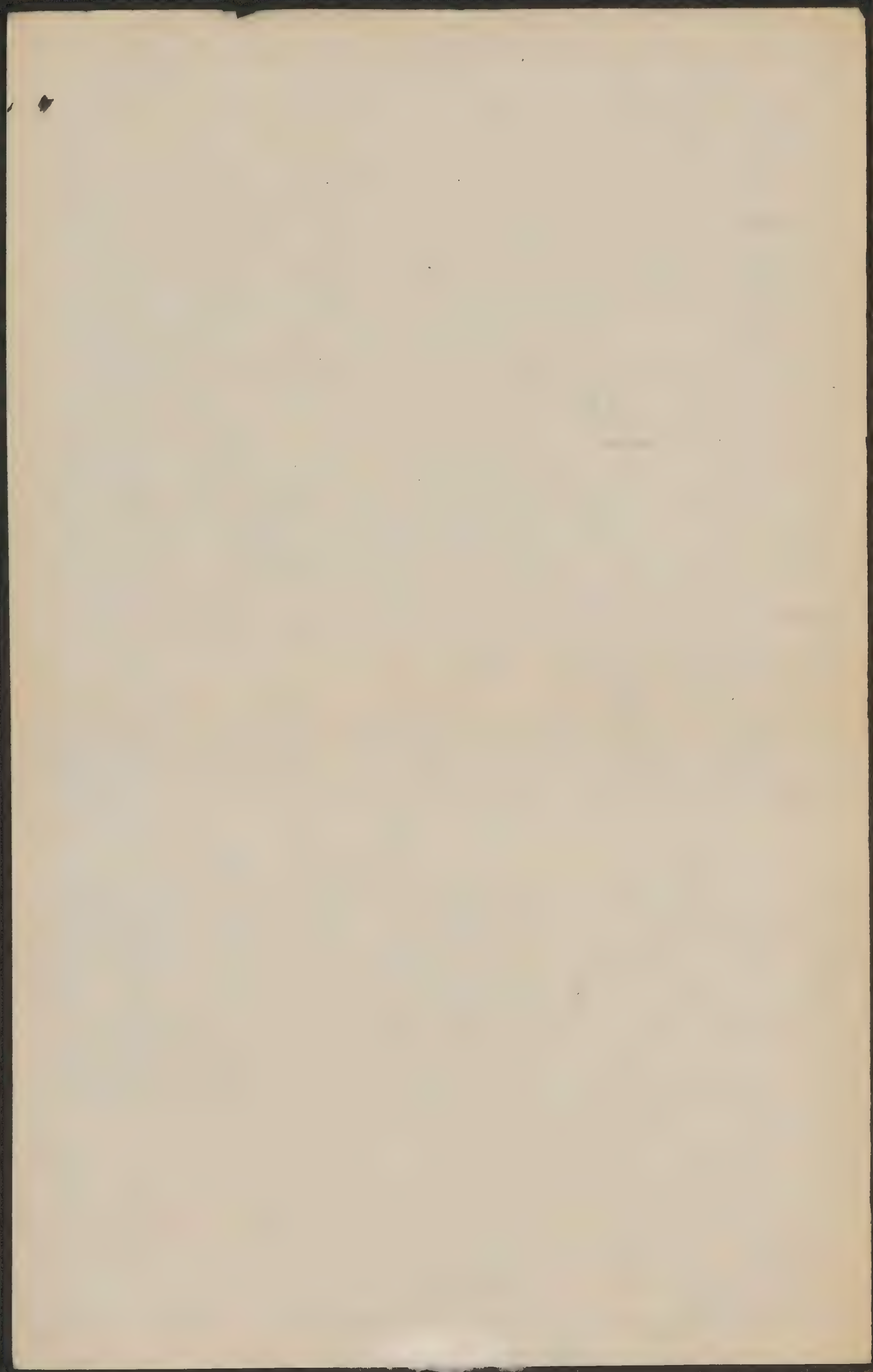
Jedenfalls tritt in diesen Regeln ein ~~bestimmtes~~ auffallender Parallelismus mit dem von Terrin konstatierten Einfluss der Elektrolyte auf die Elektrophorese in Toga und Terrin scheint sich auch vollkommen der Theorie von Hardy an, wonach die Koagulation an das Verschwinden der Doppelschichtladung gebunden ist.

Die Rolle der Ionen wird auch durch eine ~~ist~~ charakteristische Beobachtung erwiesen, wonach entgegengesetzt geladene Kolloide und nur solche einander in geringsten Konzentrationen ausfällen. So werden z.B. die negativen Metallsale durch die positiven

1) G. Oredig, Anorg. Fermente 1901 p. 26 ff. — 2) A. Mayer, G. Schaeffer u. E. Terroine, C.R. 145, 918, 1907.

3) H. Freundlich, Zs. f. phys. Chem. 44, 136, 1903. — 4) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 25, 431, 1882; 27, 320, 1883; 32, 390, 1885. — Siehe auch die theoretischen Spekulationen von ~~Freundlich~~ W. C. D. Whetham, ~~Spekulationen~~ Kapellarkemie 1909 p. 255. Phil. Mag. 48, 474, 1899; Zs. f. phys. Chem. 32, 637, 1900; und deren Kritik durch H. Freundlich, Zs. f. phys. Chem. 44, 145, 1903.

5) H. Freundlich, Kapellarkemie 1909 p. 355; Vgl. auch z.B. H. W. Woudstra, Zs. f. phys. Chem. 60, 607, 1908; 1) Sven Odén, ibidem 78, 602, 1911.





Hydroxyl und positiven Farbstoffe (Nagelakot, Bismarckbraun) gefällt.

§64). [Theorie von Hardy, Berechnung von Smoluchowski] Ohne in weitere Einzelheiten der heute so kolossal angewachsenen ~~theoretischen~~ auf die Fällungserscheinungen der Kolloide bezüglichen Tatsachen-Materials einzugehen, wollen wir nur noch kurz die Theorie besprechen, welche eine Erklärung des oben dargestellten Zusammenhanges bezwecken. Hardy (loc. cit.) äussert den im Prinzip ganz richtigen Gedanken, die elektrische Doppelschicht müsse eine Schutzwirkung ausüben, indem sie dem unter Einfluss der Schwere ~~und~~ erfolgenden Niedersinken der Teilchen entgegenwirke. Demnach durch Down's Versuche (§23) war ja festgestellt, dass fallende Teilchen einen „kataphoretischen“ Strömungsstrom in der Umgebung erzeugen, und ~~die Reibungswirkung des damit verbundenen~~ die dabei auftretende Joule'sche Wärme ~~muss~~ <sup>ist</sup> von der potentiellen Energie der Schwere jener Teilchen bestritten werden.

Nun hat aber Smoluchowski<sup>1)</sup> berechnet, dass der Widerstand einer sich mit ~~der~~ <sup>(konstanter)</sup> Geschwindigkeit in einer zähen Flüssigkeit bewegenden Kugel (von Radius  $a$ ) durch ihre Wirkung im Verhältnis  $1: \left\{ 1 + \left[ \frac{K(\varphi_1 - \varphi_2)^2}{4\pi} \right] \frac{6}{a^2 \eta} \right\}$  vergrößert wird. Diese Vergrößerung des normalen Zähigkeitswiderstandes ist somit dem Quadrat des Teilchenradius umgekehrt proportional, würde aber in reinem Wasser  $\left[ 6 = 10^6 \left( \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{1}{9} \cdot 10^{-5} \text{ (C.G.S.)} \right]$  unter der Annahme  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0.025 \text{ Volt}$  erst bei einem kleineren Durchmesser als  $10^{-5} \text{ cm.}$  den Widerstand auf das Doppelte erhöhen. Bei so kleinen <sup>ultramikroskopischen</sup> Teilchen genügt aber schon der normale Zähigkeitswiderstand vollständig, um eine scheinbare Stabilität gegenüber der Schwerkraft vorzutäuschen, indem ~~denen~~ <sup>dieselben</sup> ~~Teilchen~~ nach der Stokes'schen Formel pro Jahr nur um Strecken von der Grössenordnung einiger Centimeter sinken würden.

Die neueren Untersuchungen über Brown'sche Bewegung<sup>2)</sup> haben diese Frage von einer neuen Seite beleuchtet. Dem ihnen zufolge muss eine aus genügend kleinen Teilchen bestehende Suspension, infolge der Brown'schen Bewegung derselben, an sich für sich eine gewisse wahre Stabilität gegenüber der Schwerkraft besitzen, da sie sich im Gleichgewichtszustand wie ein Gas verhalten wird, mit einer von unten nach oben allmählich abnehmenden Dichte resp. Teilchenzahl. Es ist da

1) M. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, p. 197. — 2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 549, 1905; 19, 371, 1906; M. v. Smoluchowski, ~~ibidem~~ 21, 756, 1906; J. Perrin, Ann. d. chim. phys. 18, 5, 1909.



die selbe Formel gilt, wie für die barometrische Höhenmessung, nur dass die Höhe der „stabilen“ <sup>verflüssigten</sup> Atmosphäre durch das Verhältnis  $H = \frac{k}{m g (1 - \frac{\rho}{\rho_0})}$  <sup>1)</sup> bestimmt ist, also <sup>in umgekehrt proportionalen Verhältnis zur</sup> Masse der Teilchen ~~unabhängig~~ steht.

Sowohl die scheinbare wie auch die wahre Stabilität wird also durch die Kleinheit der Teilchen bedingt. Es handelt sich also um Erklärung des Prozesses der Koagulation kleinerer Teilchen zu grösseren Massen, das Niedersinken ist dann nur eine Folgeerscheinung des ~~Koagulations~~ Zusammenballens.

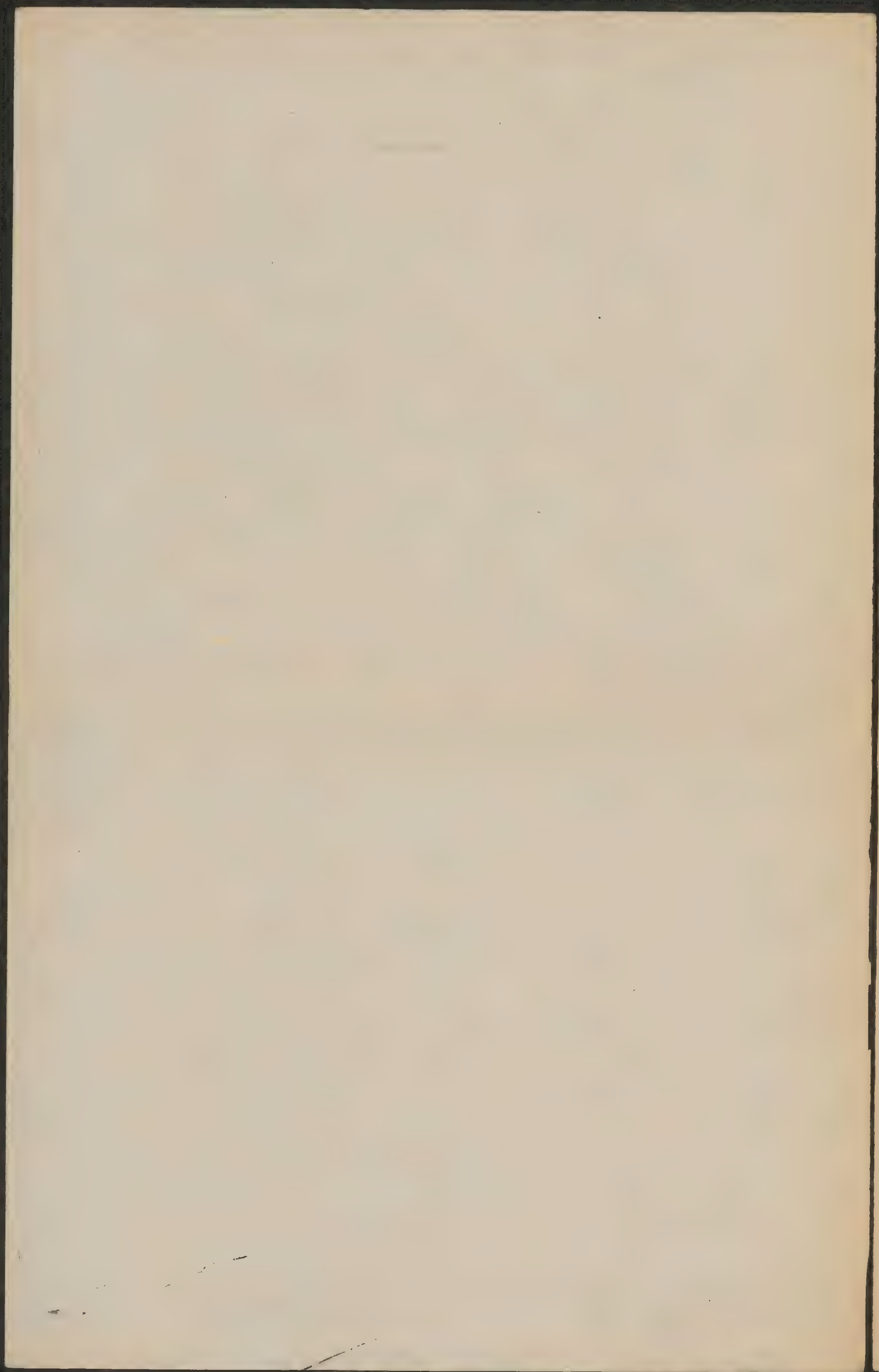
§ 65). [Kapillarelektrische Theorie, elektrosmotische Schutzwirkung] Die Erklärung ~~des~~ des Koagulationsprozesses hat Oredig <sup>2)</sup> durch eine elektrokapillare Theorie zu geben versucht, <sup>ein Gedanke welchem</sup> ~~er~~ <sup>er</sup> Perrin, Zottermoser u. A. anschliessen. Oredig beruft sich auf die allgemein angenommene Helmholtz'sche Theorie des Leppmann'schen Phänomens, demzufolge die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen die Elektrolytlösung dann einen Maximalwert erreicht, wenn die Potentialdifferenz beider Phasen Null wird. Analog sollte die Kapillarspannung, welche das Zusammenballen der Teilchen in kolloidalen Lösungen hervorgerufen sucht, im isoelektrischen Punkt einen Maximalwert erreichen und so die Koagulation begünstigen.

Diese Theorie hat gewiss vieles für sich, wenigleich sie ihre definitive Form noch nicht erlangt hat. Denn es ist klar, dass die Oberflächenspannung beim Vereinigen kleinerer Tröpfchen zu grösseren in Aktion kommt, aber ~~nicht~~ weniger einleuchtend ist die Sache, wenn es sich um <sup>ein</sup> Aneinander-schieben von festen Teilchen, ohne Vereinigung zu einer zusammenhängenden Masse, handelt wie das eben bei Koagulation meist stattfindet. Man müsste sich höchstens die ~~Oberflächen~~ Kapillarkräfte (nach Dakker u. A.) in einer Schicht von endlicher Dicke lokalisiert denken, und dadurch würde auch der Einwurf Hellier's, dass die Kapillarkräfte keine Fernwirkung ausüben <sup>können</sup>, erledigt werden. Allerdings ist es bei unserer mangelhaften Kenntnis der Natur der Kapillarkräfte zur Zeit noch nicht möglich, die Theorie durch Berücksichtigung dieses Umstandes in eine präzisere Form zu bringen.

Ausserdem ist übrigens auch noch eine gewisse, an Bardy's Theorie erinnernde Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht denkbar. Wenn nämlich zwei Teilchen infolge der Brown'schen Bewegung einander genähert werden, so ~~tritt eine Abstoßung ein~~

1) Die Konstante  $k$  hat den ~~Wert~~ <sup>ungefähren</sup> Wert  $4.3 \cdot 10^{-14}$  (für mittlere Temperatur);  $g$  ist die Schwerebeschleunigung,  $\rho$  die Dichte des Substrats der Teilchen. — 2) G. Oredig, Anorg. Fermente, 1901 p. 15.





wirkt einer weiteren Annäherung ein Zähigkeitswiderstand entgegen, welcher desto größer ist, je dünner die trennende Flüssigkeitsschicht. Infolge Abwesenheit der elektrischen Doppelschicht muss derselbe sehr gesteigert werden, analog, ~~das ist nicht~~ wie bei der vorher berechneten Widerstandsvermehrung gegen translokatorische Bewegung eines einzelnen Teilchens. Im isoelektrischen Punkte würde dieser Zusatzwiderstand verschwinden.

§ 66). [Elektrostatische Theorie von Dilliter, Frenkel's Theorie der Ladungsasymmetrie]  
im vorigen Paragraphen dargestellte

~~Es ist~~ Den zuletzt genannten Anschauungen zufolge wäre die Wirkung des Ionenmotes eine gewissermaßen indirekte, in dem sie auf der dadurch hervor-  
gebrachten Annulierung der Doppelschichtpotentials beruhen würde.

Dagegen sucht Dilliter<sup>1)</sup> den ~~beeinflussenden~~ Einfluss der Ionen auf die Koagulation durch eine direkte elektrostatische Auswirkung derselben auf die geladenen Teilchen der Suspension zu erklären. Es wurde schon im § 31 die Grundannahme der Theorie Dilliter's erwähnt — dass nämlich die Doppelschicht einen einseitigen Ladungsüberschuss besitzt und infolge dessen elektrostatische Fernwirkung ausübt — und es werden auch die Schmierstoffe erwähnt, welche einer solchen Annahme in Folge stehen. Sonst lassen sich übrigens die Ausführungen Dilliter's auch teilweise im Sinne der später genauer präsentierten ~~seiner~~ Adsorptionstheorie Frenkel's (§ 70) interpretieren.

Was den Mechanismus des Koagulationsvorganges anbelangt, weist Frenkel<sup>2)</sup> auf gewisse von Rayleigh und Kaiser<sup>3)</sup> beobachtete Erscheinungen hin, in welchen elektrische Potentialdifferenzen für das Zerfallen, resp. Vereinigen von Flüssigkeitströpfchen, Strahlen, Seifenblasen, wesentlich bestimmend waren, und erklärt die Koagulation in analoger Weise durch zufällige Ladungsasymmetrien, welche das Durchbrechen der trennenden Flüssigkeitsschicht begünstigen müssen. Die Möglichkeit eines solchen Einflusses ist gewiss nicht in Abrede zu stellen, aber es ist schwer, sich eine Meinung über deren Größe zu bilden, und es dürften doch wohl die ~~in~~ <sup>im § 66</sup> genannten Faktoren in erster Linie in Betracht zu stehen sein.

1) J. Dilliter loc. cit. § 60. — 2) H. Frenkel, Kapillarchemie 1909, p. 261, 347.

3) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 28, 406, 1879; 34, 130, 1882; E. Kaiser, Wied. Ann. 53, 667, 1894.





# D. Theoretische Überlegungen betreffs Natur der elektro-motischen Doppelschicht.

§ 67. [Torrin's Theorie]. Die im Abschnitt C besprochenen Untersuchungen haben unmissighaft dargetan, dass für die Ausbildung des Doppelschicht Potentials die Gegenwart elektrolytischer Ionen, und zwar besonders der H, OH Ionen, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ob ohne <sup>einem gewissen Gehalt an</sup> solchen Ionen an der Grenzfläche zweier Stoffe überhaupt keine Doppelschicht zustande kommt, wie Torrin meint, das ~~hängt sich~~ <sup>ist</sup> allerdings schwer zu entscheiden, denn bekanntlich gehört es nur sehr schwer, Dielektrika soweit von ~~spuren~~ vorhandenen Elektrolyten zu reinigen, dass deren Eigenleitfähigkeit zum Ausdruck kommt, und diese rührt dann von der Anwesenheit nicht elektrolytischer Ionen her, von der Art wie sie bei der Elektrolyse <sup>Leitung</sup> in Gasen zum Vorschein kommen<sup>1)</sup>.

Es sind nun allerlei Versuche gemacht worden, die Wirkung des Ionengehaltes auf die Doppelschicht Ladung theoretisch zu erklären:

So erwähnen wir schon Torrin's Theorie, <sup>2)</sup> im Anschluss an gewisse Gedanken Langmuir's, welche dieselbe auf die Kleinheit der H, OH Ionen zurückführt. Solche kleinen Ionen können mit ihrem Schwerpunkt offenbar der festen Wand näher kommen als große Ionen, und darauf sollte das Überwiegen derselben in der äussersten Schichte beruhen. Man könnte diese Theorie als eine rein "mechanische" bezeichnen.

~~Überdies~~ <sup>[heisst]</sup> schlägt jedoch Torrin noch eine etwas abweichende Fassung vor, <sup>allerdings in recht unbestimmter Weise</sup> welche ~~die~~ <sup>die grosse</sup> Wanderungsgeschwindigkeit der H, OH Ionen für jene <sup>elektrolytische</sup> Erscheinung verantwortlich macht, <sup>Eine in diesem Zusammenhang meist von einer</sup> ~~und welche man daher~~ "Diffusions Theorie" die Rede, ohne dass dieselbe jedoch irgendwo klar auseinanderzusetzen wäre, und man meint ~~damit ungefähr jene Theorie, welche~~ <sup>Kann. Dieselbe dürfte</sup> ~~mit der Theorie zusammenfallen, welche~~

Knoblauch zur Erklärung geladener beim Kontakt fester Körper beobachteter Elektrisierungseffekte angewendet hat (siehe § 73). <sup>Diesbezügliche</sup> ~~erinnert~~ <sup>erinnert</sup> auch an den Mechanismus der Entstehung elektrostat. Aufladungen in Gasen, welche beim Durchströmen von Glas oder Metallröhren einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt sind.

Eigen beide Erklärungsarten ist vor allem einzuwenden, dass der Parallelismus mit der Wanderungsgeschwindigkeit durchaus nicht allgemein stimmt; so kommt die

<sup>1)</sup> Vgl. G. Jaffe, Ann. d. Phys. 28, 326, 1909; Siehe auch § 74.

<sup>2)</sup> J. Torrin, Journ. chim. phys. 2, 635, 1904.





Unterschied zwischen 4, 04 Joule (Wanderungszustandsfunktion 318:174) nicht zum Vorschein, auch erwähnt Perrin selbst, dass eine Lösung von Li Br (Wanderungszust. 33:67) sich unverändert verhält, gar nicht elektromotisch wirksam wirkt.

Der mechanischen Theorie gemäß könnte die Dicke der Doppelschicht nur die Ionenordnung der Atommoleküle bestimmen, was aus anderen Gründen (§ 25) nicht sehr wahrscheinlich ist.

~~Es ist aber wenigstens klar verständlich, was man von der Diffusionstheorie~~  
 in ihrer Anwendung auf die elektromotischen Doppelschichten nicht sagen kann. Im Falle eines stationären Gleichgewichts entsteht das Können doch der Unterschiede der Diffusions- resp. elektrolytischer Wanderungszustandsfunktion kein Potentialdifferenz hervorrufen, da in jeder Richtung gleich viel Ionen <sup>(jeder Art)</sup> hin und zurückwandern müssen. Der Vergleich mit der in Gasen beobachteten Ionenadsorption und Iondiffusion, ~~welche da an dem durch enge Röhren strömenden Gas eine~~ ist nicht zutreffend, denn in letzterem handelt es sich um keine Gleichgewichtszustände. Es ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~da~~ <sup>es</sup> wird dort durch eine äußere Energiequelle im Inneren des Gases <sup>eine bestimmte Anzahl von</sup> Ionen neu erzeugt, ~~und~~ <sup>und</sup> diejenigen welche an die Wand stoßen, bleiben an derselben ~~hängen~~ <sup>hängen</sup> für allemal haften.

§ 68. [Osmotische Theorie, Pillitter's absoluter Nullpunkt des Potentials.] Wenden wir uns nun zur „osmotischen“ Theorie. Die bekannte Theorie Nernst's hat das Wesen der Potentialsprünge zwischen Metall und Elektrolyt, sowie zwischen verschiedenen Elektrolyten klargestellt, und in Weiterbildung desselben hat eine bemerkenswerte Arbeit von Taber und Klemensiewicz <sup>1)</sup> uns (Einsicht gewährt in die elektrolytischen, elektromotorischen Kräfte), welche allgemein an den Grenzen verschiedener <sup>elektrolytischen</sup> Phasen bestehen.

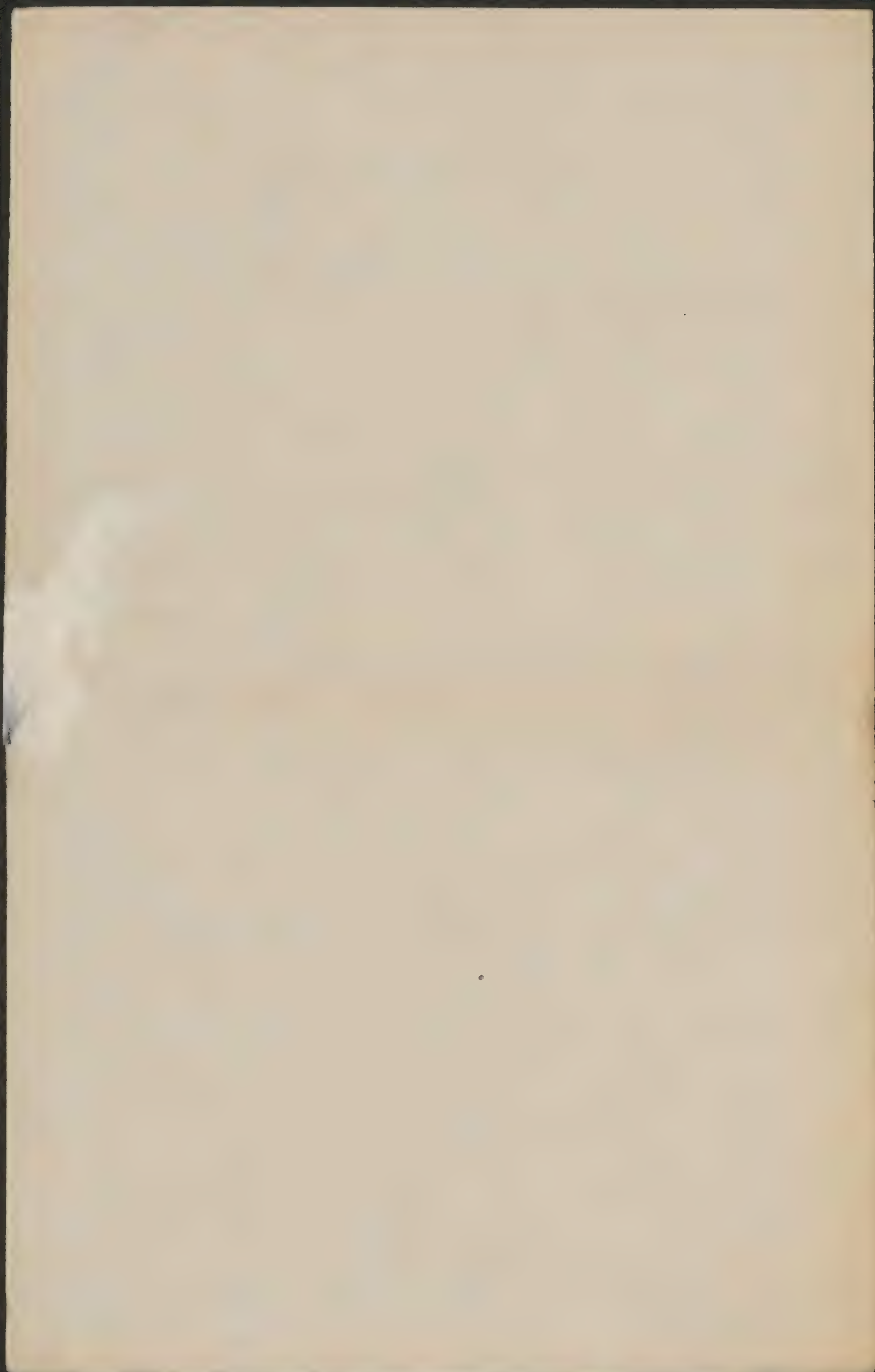
Es war naheliegend, die durch Nernst's <sup>osmotische</sup> Theorie definierten elektromotorischen Kräfte mit dem Potentialsprung der Doppelschicht zu identifizieren und die theoretischen Werte mit den Ergebnissen elektromotischer Versuche zu vergleichen.

<sup>2)</sup> Von diesem Standpunkt aus lässt sich der des Arbeiters Pillitter's im Grunde liegende Gedanke verstehen, obwohl Pillitter's Auffassungsweise der kataphoretischen Erscheinungen in einigen schon erwähnten Punkten (Vergl. § 31) von der hier vertretenen abweicht. Pillitter stellt sich die Aufgabe, mittels elektromotischer Methoden Lösungen aufzusuchen, welche mit dem sie berührenden Metall isoelektrisch sind, um so den

1) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Z. f. phys. Chem. 67, 385, 1909.

2) J. Pillitter, loc. cit. § 59.





absoluten Nullpunkt des Potentials in der Spannungsreihe der Metalle zu bestimmen, aus seinen Versuchen, bei denen er sich selbst verschiedene Metalle oder bediente, schloss er dass nicht der aus Helmholtz's Theorie ~~der~~ der Kapillarelektrischen Erscheinungen abgeleitete Nullpunkt der richtige sei, demzufolge die Kalomel decinormal-Elektrode ein Potential von  $-0.57$  Volt hätte, sondern dass derselbe um  $0.7$  Volt höher liege, so dass <sup>(des Potentials)</sup> der Kalomel ~~Elektrode~~-Elektrode  $+0.13$  betragen würde.

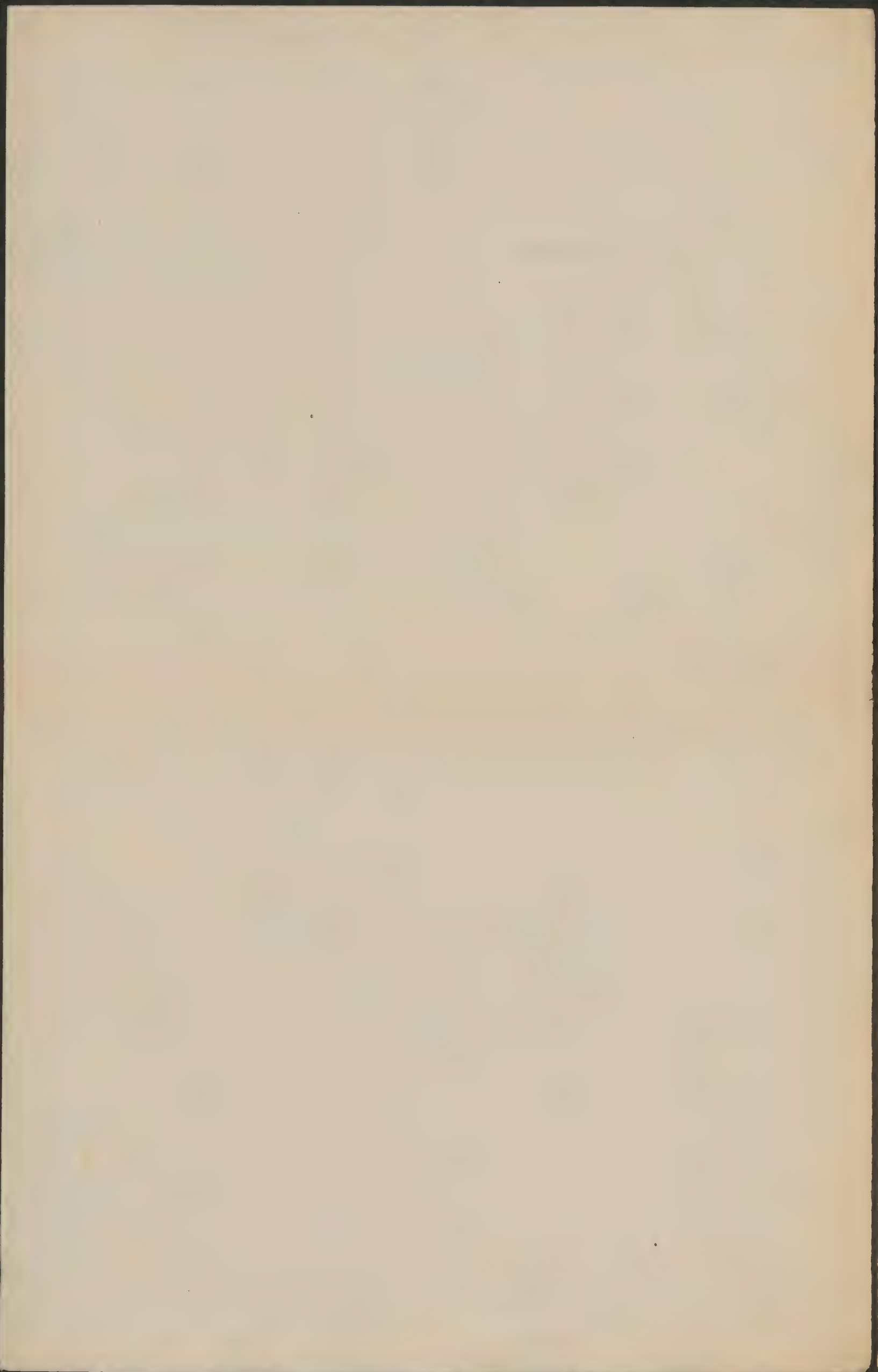
Pillitter's Arbeiten haben zu einer langen Polemik Anlass gegeben, es sind sowohl seine Versuche selbst wie auch die aus ~~den~~ denselben gezogenen Folgerungen von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> scharf angegriffen worden, wogegen Pillitter auf seinem Standpunkt beharrte, ohne dass bis heute die Sache vollständig klar gelegt wäre. Insbesondere scheint die Allgemeingültigkeit des Pillitter'schen Nullpunktes durch Käkelts Beobachtungen in Frage gestellt, demzufolge für die elektroosmotischen Erscheinungen von Silber-Silberlösungen an Silber nicht das hauptsächlich vom Silber an Silberionen abhängige Potential der Lösung massgebend ist, sondern (im Einklang mit Terrin) gewisse Zusätze von  $H_2$ ,  $OH$  Ionen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

§ 69. [Unterschied d. elektroosmotischen und d. Nernst'schen Potentialsprünge]. Auf jeden Fall muss man wohl Freundlich darin Recht geben<sup>2)</sup>, dass es von vorn herein gar nicht richtig ist, den Nernst'schen Potentialsprung mit der in den elektroosmotischen Erscheinungen wirksamen Doppelschicht zu identifizieren. Es wurde schon im § 31 bemerkt, dass in den elektroosmotischen Erscheinungen<sup>als</sup>  $(\varphi_1 - \varphi_2)$  nur derjenige Teil der gesamten Potentialdifferenz wirksam ist, welcher auf der Distanz zwischen der ruhenden, der Wand anhaftenden Flüssigkeitsschicht und dem Innern der Flüssigkeit entfällt.

Darauf weist insbesondere auch die Größe der „elektroosmotischen“ Potentialsprünge hin, welche einige Hundert Volt betragen, im Gegensatz zu den die Silberwanderung ganzer oder zehntel Volt betragenden Nernst'schen Potentialsprüngen.

Diese Überlegungen sind auch geeignet, die Resultate zu erklären, welche Cameron und Öttinger in ihrer § 53 erwähnten Arbeit erhalten haben. Es ist dies ein interessanter Versuch einer quantitativen Vergleichung der zwei Potentialsprünge, der eigentlich einer durch Zusatz von Säuren oder Basen hervorgerufenen Änderung derselben, welcher auch den

<sup>1)</sup> Whitney u. E.C. Blake, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1339, 1904; H.M. Goodwin u. R.D. Sosman, Phys. Rev. 21, 129, 1905; Salmaier, Zeitsch. phys. Chem. 59, 166, 1907; <sup>2)</sup> Freundlich u. E. Käkel, Z.S. f. Elektrochem. 15, 161, 1909; E. Käkel, Dissert. Leipzig 1909. — <sup>3)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie 1909 p. 244; H. Freundlich u. E. Käkel, loc. cit.





anderen Arbeiten gegenüber den Vorteil besitzt, dass er tatsächlich mit einer nicht leitenden Wand, nämlich Glas aufgestellt ist, und hierbei die Berechnung der Helmholtz'schen Formeln ohne Zweifel steht.

Da sich nämlich, den Versuchen von Haber u. Klemensiewicz gemäß, Glas verhält wie eine Wasserstoff (resp. OH) Elektrode konstanter Konzentration, findet man aus den bekannten Nernst'schen Formeln leicht, dass ~~die~~ die osmotische Potentialdifferenz Glas - Lösung um 0.43 Volt abnimmt, wenn man von einer  $\frac{1}{2000}$  normalen Alkalilösung zu einer  $\frac{1}{2000}$  normalen Säurelösung übergeht. Die ~~elektromotrischen~~ Stromungsstrom-Messungen geben jedoch tatsächlich nur eine Abnahme von ca. 0.045 Volt. Das ist nicht verwunderlich, wenn ~~bei letzteren~~ bei letzteren nur ein Teil der gesamten Potentialdifferenz ~~aktiv~~ <sup>aktiv</sup> ist.

Im Gegensatz hierzu würde ~~es~~ bei den Kapillarelektroskopischen Versuchen, wo es sich um Dehnungen der Grenzschichten zweier angrenzender Flüssigkeiten handelt, die gesamte Potentialdifferenz zwischen denselben in Aktion treten.<sup>1)</sup>

Noch Kronscher tritt die Unvereinbarkeit der osmotischen Theorie mit der Elektromotoren in den im § 61. erwähnten ~~Versuchen~~ <sup>Messungen</sup> von R. Ellis & zu Tage, welche sich auf das Verhalten von Glas gegen saure und alkalische Lösungen von größerer Konzentration beziehen.

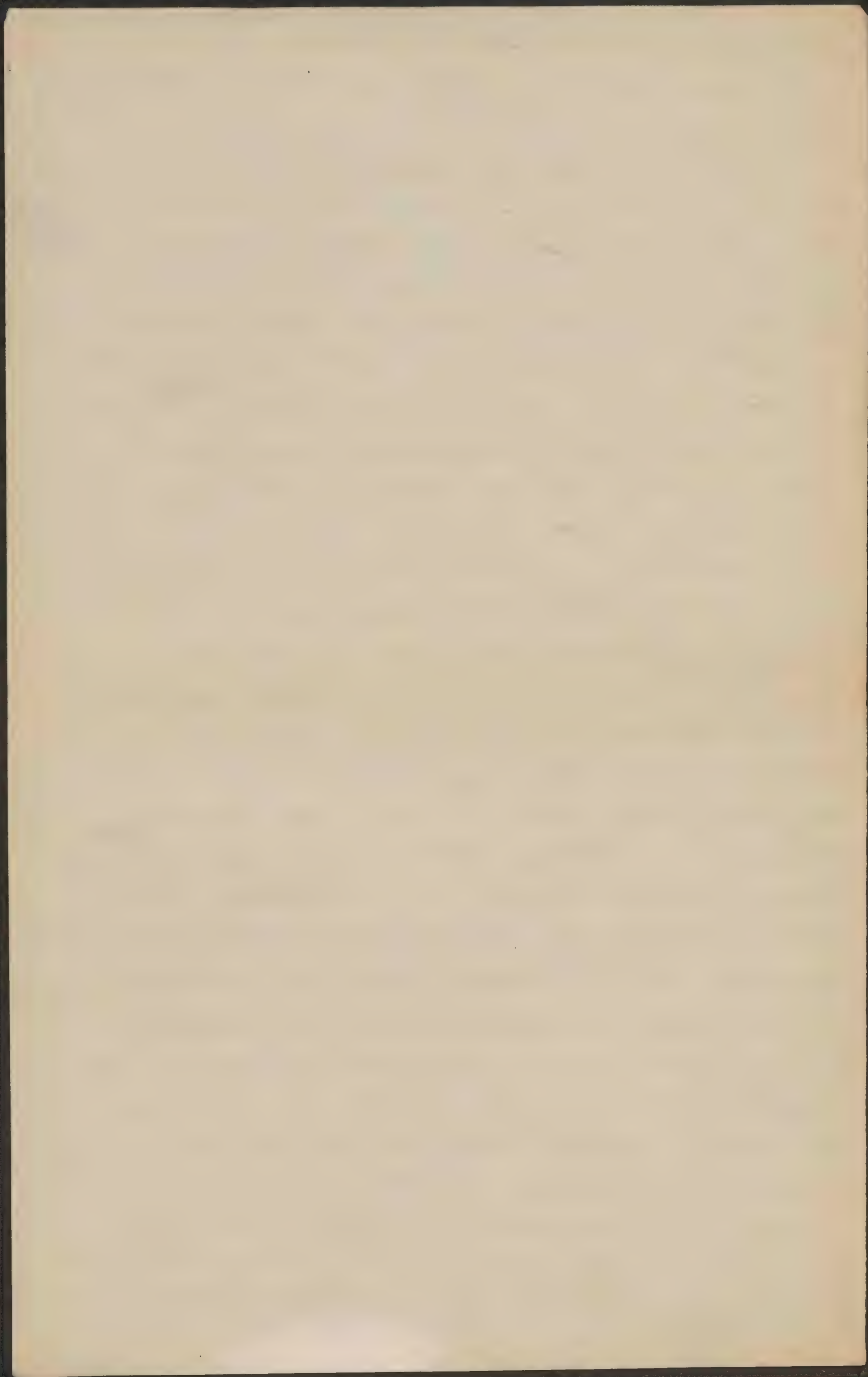
Die Abnahme der Potentialdifferenz mit Zunahme der Konzentration, sowie die Kleinheit der erhaltenen Zahlen beweisen, dass hier eine ganz andere Potentialdifferenz ins Spiel kommt als die Nernst'sche Potentialspannung.

§ 70). [Frummlich's Adsorptionstheorie] Die Frage, woher die bei den elektromotrischen Erscheinungen wirksame Potentialdifferenz stammt, hat Frummlich dahin beantwortet, <sup>(Klemensiewicz 2)</sup> dass sie auf Adsorptionserscheinungen der Ionen in den ~~der Oberfläche~~ <sup>der Oberfläche</sup> ~~der Oberfläche~~ <sup>der Oberfläche</sup> der Flüssigkeit beruhe. Sobald Ungleichheiten in den Adsorptionskoeffizienten der verschiedenen Ionen existieren, müssen die dadurch verursachten Ungleichförmigkeiten der Verteilung derselben das Auftreten derartiger Potentialdifferenzen veranlassen.

Demnach hätte man sich vorzustellen, dass der Nernst'sche und der Adsorptions-Potentialspannung zwei von einander fast unabhängige, über einander superponierte Erscheinungen sind. Ersterer wäre unmittelbar an der Grenzfläche der beiden Medien lokalisiert, und die ~~entgegen gesetzten~~ <sup>entgegen gesetzten</sup> geladenen Schichten würden so fest an einander haften, dass eine Verschiebung nicht in Betracht kommt; letzterer würde sich in eine Schicht von

<sup>1)</sup> Auch bei festen Körpern kann es bei elastischen Deformationen zu einer Dehnung der Oberfläche kommen; ist der Körper von einem Elektrolyten umgeben, so ruft dies eigentümliche elektrische Wirkungen hervor. Vgl. Kronschell, Ann. chim. phys. 17, 129, 1889; E. Guillaume, C. R. 147, 53, 1908; J. Perrin, ibidem p. 55.

<sup>2)</sup> H. Frummlich u. E. Riekelt, ZS f. Elektroch. 15, 161, 1909; H. Frummlich, Kapillarchemie 1909 p. 244 ff.





größerer Dichte ausstricken, deren einzelne Teile gemäß den hydrodynamischen Gleichungen sicher Flüssigkeitsgrenzen gegen einander verschmelzen sind.

Dieser Adsorptionstheorie <sup>gemäss</sup> erklärt <sup>sich also</sup> die bevorzugte Rolle der H, OH Ionen dadurch, dass dieselben <sup>(im Gegensatz zu den Salzen stark adsorbiert werden. Ist z.B. die einem indifferenten Stoff zugegebene Lösung schwach sauer, so werden sich die H Ionen in der benachbarten Flüssigkeitsschicht anreichern: die Wand wird positiv gegen die Flüssigkeit erscheinen. In alkalischer Lösung tritt das umgekehrte ein.</sup>

Tatsächlich weisen auch andere Erscheinungen auf die grössere ~~adsorbierbare~~ Adsorbierbarkeit dieser Ionen hin, <sup>auch</sup> ~~was~~ erklärt sich leicht aus dem von Carr konstatierten Einfluss zugesetzter ~~anionischer~~ Anionen und Kationen sowie die Gestalt der Konzentrationsfunktion. Sprünge zwischen bringen nämlich die grösste Änderung im Potentialwert hervor, wenn der Nullpunkt eben überschritten wird; <sup>übersteigt</sup> ~~abnimmt~~ <sup>für die</sup> Adsorption des Merkmals, dass die Verdünnung an der Oberfläche (im Verhältnis zur Konzentration im Innern) am grössten ist für die verdünntesten Lösungen. Auch das bei Kolloiden wahrgenommene Nachlassen der fallenden Ionen <sup>1)</sup> spricht sehr für diese Theorie.

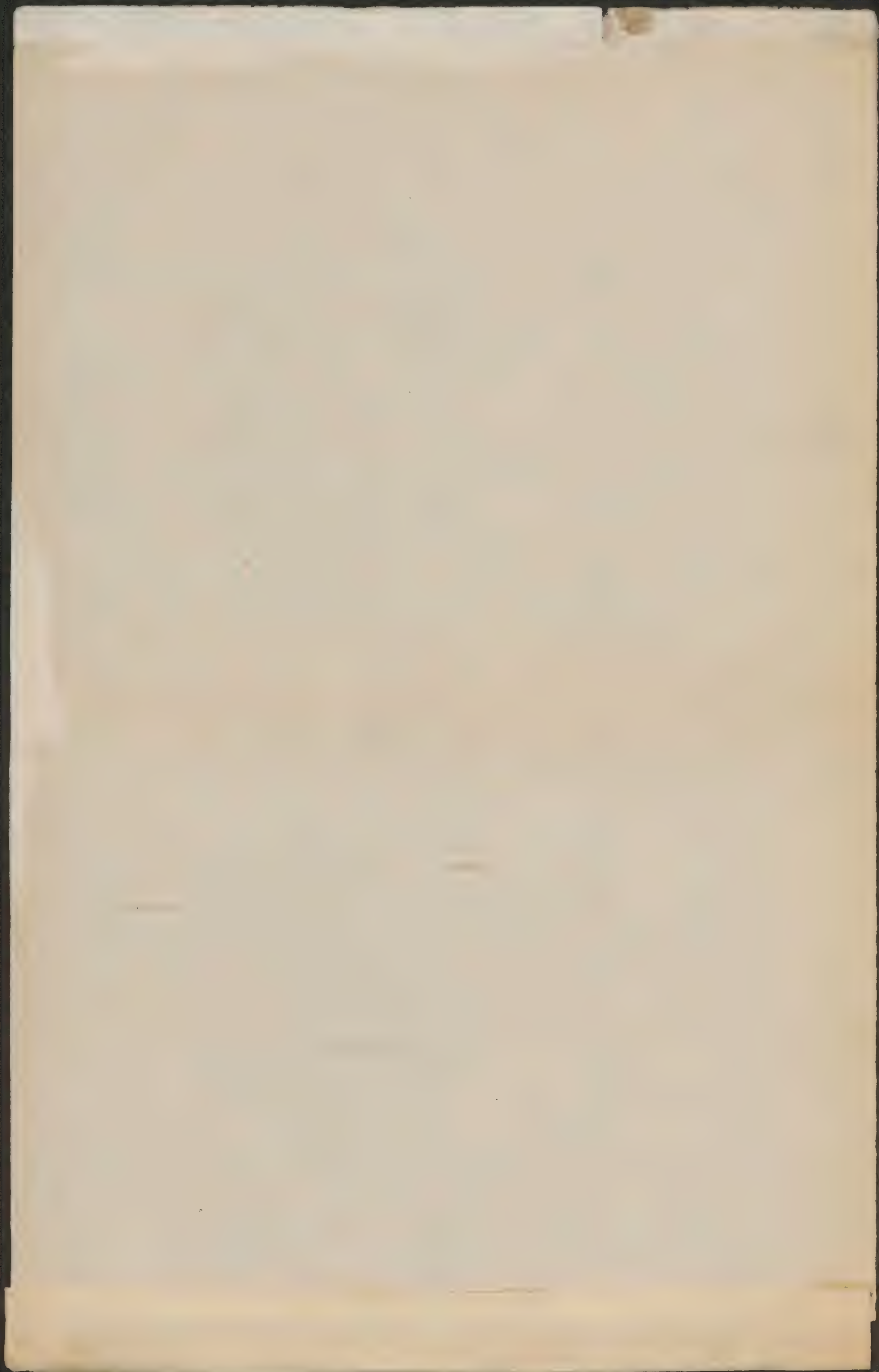
Die Adsorptionstheorie hat gewiss viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn ~~es~~ es ist ja von vornherein klar, dass die gerade in den Grenzschichten sich abspielenden Adsorptionsvorgänge von massgebender Bedeutung sein müssen für die elektro-motrischen Erscheinungen, wenngleich sie noch keine endgültige Erklärung ~~abgibt~~ bildet, da über den Mechanismus der Adsorption selber noch nicht genügend Klargelegt ist.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges dieser beiden Gruppen von Erscheinungen ist aber jedenfalls von grossem Werte, <sup>auch</sup> ~~um~~ die Aufgabe noch zu lösen bleibt, eine klare ~~theoretische~~ Begründung des empirischen, auf die Adsorption ~~basierenden~~ <sup>basierenden</sup> Materials zu geben. <sup>2)</sup>

<sup>S.E.</sup> ~~Es~~ sind zwar wurden verschiedenen Ionen in annähernd äquivalenten Mengen mitgerissen <sup>Linder u. H. Pitzer</sup> Journ. Chem. Soc. 67, 63, 1895; W.R. Whitney u. E.J. Ober, Zetschr. phys. Chem. 39, 630, 1902; H. Freundlich, Koll. Zetschr. 1, 321, 1907. Die Adsorptionstheorie lässt einen besonders starken Einfluss des ~~organischen~~ organischen Salbstoffe auf die elektro-motrischen Erscheinungen erwarten; eine Kontrolle wäre erwünscht.

<sup>2)</sup> Ionen, welche sich in der Nähe der Grenzfläche zweier Dielektrika befinden, müssen gewissen elektrostatischen Anziehungskräften ausgesetzt sein, die vom Verhältnis der Dielektrizitäts konstanten abhängen ~~ist~~ Vielleicht könnte dies einen Anknüpfungspunkt an die Cochran'sche Regel geben. Siehe auch W. Nernst, Zetschr. f. phys. Chem. 13, 532, 1894. Auch sei auf eine interessante theoretische Arbeit von L. Gouy, Bull. Soc. Franc. Phys. 1910 p. 198, ~~die~~ über Ionenverteilung in der Nähe einer statisch geladenen Oberfläche eines Elektrolyten hingewiesen. Einem anderen Weg zu einer formalen Theorie kann Nernst's Hypothese von der Existenz eines spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen bilden: W. Nernst, Zs. f. phys. Chem. 9, 139, 1892. ~~Siehe auch die von Grumbach~~ <sup>erwähnte</sup> ~~erwähnte~~ <sup>Arbeit</sup> ~~erwähnte~~ <sup>Arbeit</sup> Siehe auch die im § 54 erwähnten theoretischen Spekulationen Grumbach's (Journ. d. phys. 2, 283, 285, 1912).











Die grundsätzliche Verschiedenheit des Mechanismus der ~~elektromotorischen~~ Elektrizitätsleitung in ~~elektrolytischen~~ und in Gasen bedingt auch den tiefgreifenden Unterschied zwischen elektromotorischen Erscheinungen in (elektrolytischen) Flüssigkeiten und gasförmigen in Gasen sich abspielenden Vorgängen, welche auf den ersten Blick eine gewisse oberflächliche Ähnlichkeit aufweisen, wie z.B. die Entfernung von Rauch, Nebelteilchen aus Luft mittels eines elektrischen Feldes, die Elektrisierung von ionisierter Luft beim ~~3~~ Durchströmen von Röhren u. dergl.

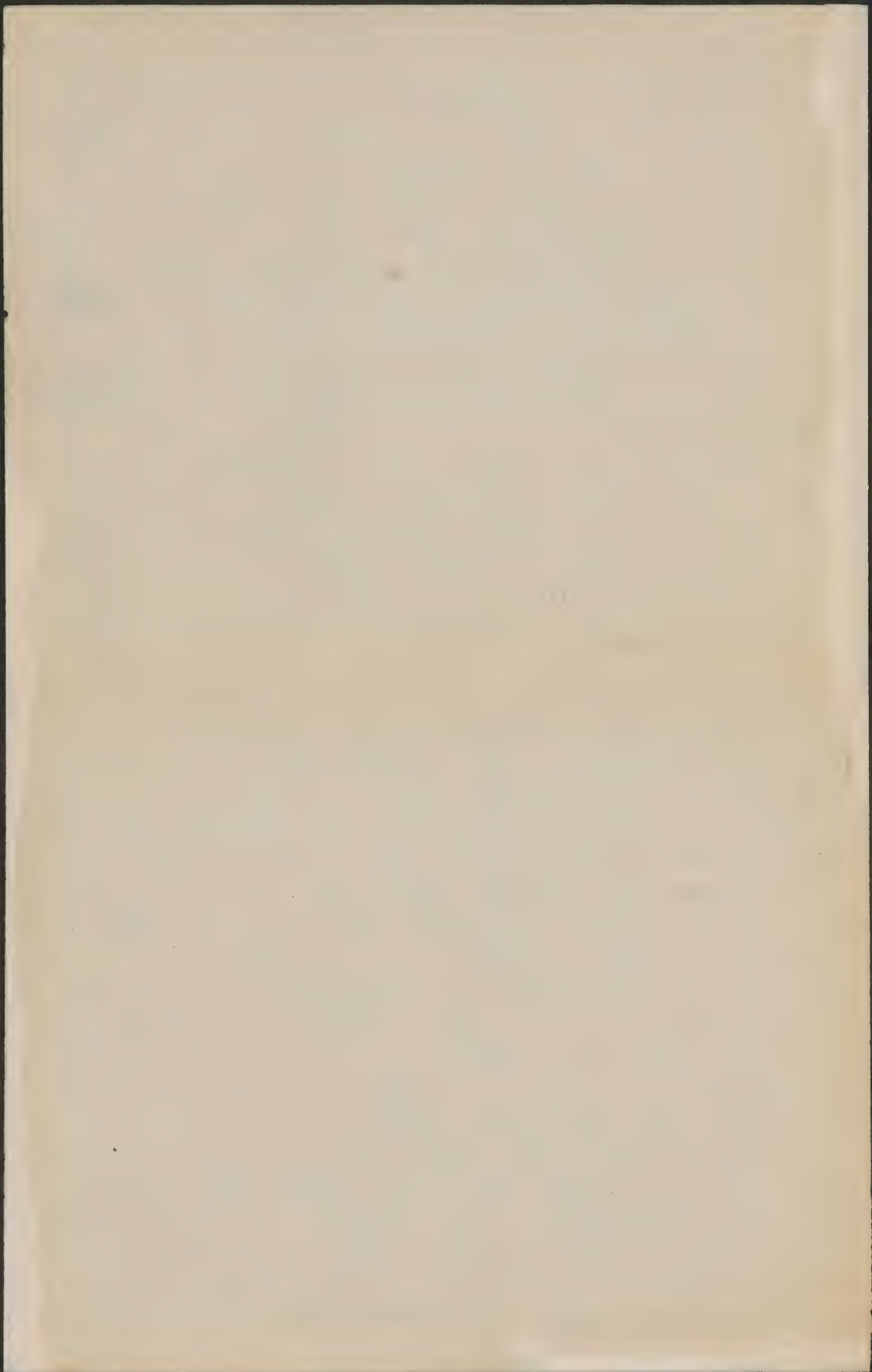
## F. Zusammenhang mit der Reibungselektrizität fester Körper.

§ 72. [Ähnlichkeiten und Unterschiede des Mechanismus der Stromerzeugung]. Es hat schon Helmholtz in seiner für die Elektromotorik grundlegenden Abhandlung „Über elektrische Generatoren“ den Gedanken ausgesprochen, dass ~~der Mechanismus~~ die Elektrizitätserzeugung durch Reibung fester Körper ~~im Grunde genommen~~ <sup>allgemein</sup> nahe verwandt ist mit der Stromerzeugung der Strömungsströme. Dieser Gedanke hat ~~schon~~ <sup>erst</sup> Zustimmung gefunden, da so jene ~~noch~~ <sup>noch</sup> immer so dunkle Erscheinung auf ein klar erkannt, quantitativ verfolgbares Phänomen zurückgeführt wurde, und seitdem bezeichnen manche Autoren die elektromotorischen Erscheinungen geradezu als „reibungselektrische“.

Der Mechanismus bei der Art von Erscheinungen weist jedoch ganz charakteristische Unterschiede auf, ~~etwa~~ ~~die~~ welche bei dieser Gelegenheit hervorgehoben seien:

1. Bei den ~~elektromotorischen~~ Strömungsströmen bleiben Flüssigkeit und fester Körper in dauerndem Contact; erst entstehen Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Teilen der Flüssigkeit. Für die Reibungselektrisierung fester Körper ist es wesentlich, dass die an einander geriebenen Körper, ohne umgekehrt die betreffenden Teile der Oberflächen derselben wieder von einander <sup>entfernt</sup> ~~getrennt~~ werden; dabei werden auf den beiden getrennten Körpern entgegengesetzte Ladungen frei. Die Strömungsströme hängen wesentlich zusammen mit Verschiebung der oberflächlichen Flüssigkeitsschichten in ~~der~~ tangentialer Richtung; die gewirkte elektromotorische Kraft ist proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Bei der Reibungselektrisierung scheint die mechanische Reibung eine untergeordnete Rolle zu spielen und es scheint der Contact der Körper das Massgebende zu sein; die erhaltenen Potentialdifferenzen sind nach Deleat von der Reibungsgeschwindigkeit unabhängig.

<sup>1)</sup> H. v. Helmholtz, loc. cit. § 10.



Dass es auf den Contact ankommt, zeigt sich insbesondere deutlich bei Versuchen, in denen feste Körper in Flüssigkeiten eingetaucht werden und nach dem Herausziehen, falls sie nicht benetzt wurden, elektrische Ladungen tragen. An Quecksilber sind solche Erscheinungen schon seit Längem bekannt (Vergl. v. Wiedemann, *Elektricität* I p. 907); ähnliche ~~Versuche~~ Beobachtungen quantitativ hat erst neuerdings Christiansen mit Benützung verschiedener Flüssigkeiten, resp. wässriger Lösungen, angestellt.<sup>1)</sup> Er verfuhr dabei in der Weise, dass er <sup>die</sup> Flüssigkeiten in ein (eventuell mit Wachs, Harz, Paraffin u. dergl. ausgekleidet) Glasrohr einsaugte und dann wieder austrieb. Die dabei entstehende Ladung gab sich am Anschlag eines Elektrometers zu erkennen, welches mit einem die Glasröhre umhüllenden Stanniolstreifen verbunden war.

2). Bei der Reibung fester Körper kommen drei Medien in Betracht, und es ist wahrscheinlich, dass das bei dem Vorgange anwesende Gas auch eine gewisse Rolle spielt. Direkte Beweise sind wohl kaum vorhanden, aber der von Lenard, J.J. Thomson u. A. constatirte Einfluss der Gasatmosphäre auf die einigermaßen verwandten Erscheinungen der Wasserfallelektricität (Siehe Bd I. Abschnitt ~~III~~ <sup>II</sup>) lässt auch hier eine analoge Wirkung erwarten. Dies bedingt naturgemäß eine bedeutende Complication.

Der Mechanismus beider Arten von Phänomenen ist also grundsätzlich verschieden, wenn auch ~~eine~~ <sup>eine</sup> gemeinsame Grundlage im Entstehen der elektrischen Doppelschichten an den Grenzflächen der Dielektrika gegeben ist.

§ 73). [Analogien in der Abhängigkeit von der chemischen Natur der Stoffe]. Die Verwandtschaft der Reibungselektrisirung mit den elektromotorischen Erscheinungen fällt sich auch in der Abhängigkeit desselben von der Natur der in Betracht kommenden Stoffe zu erkennen.

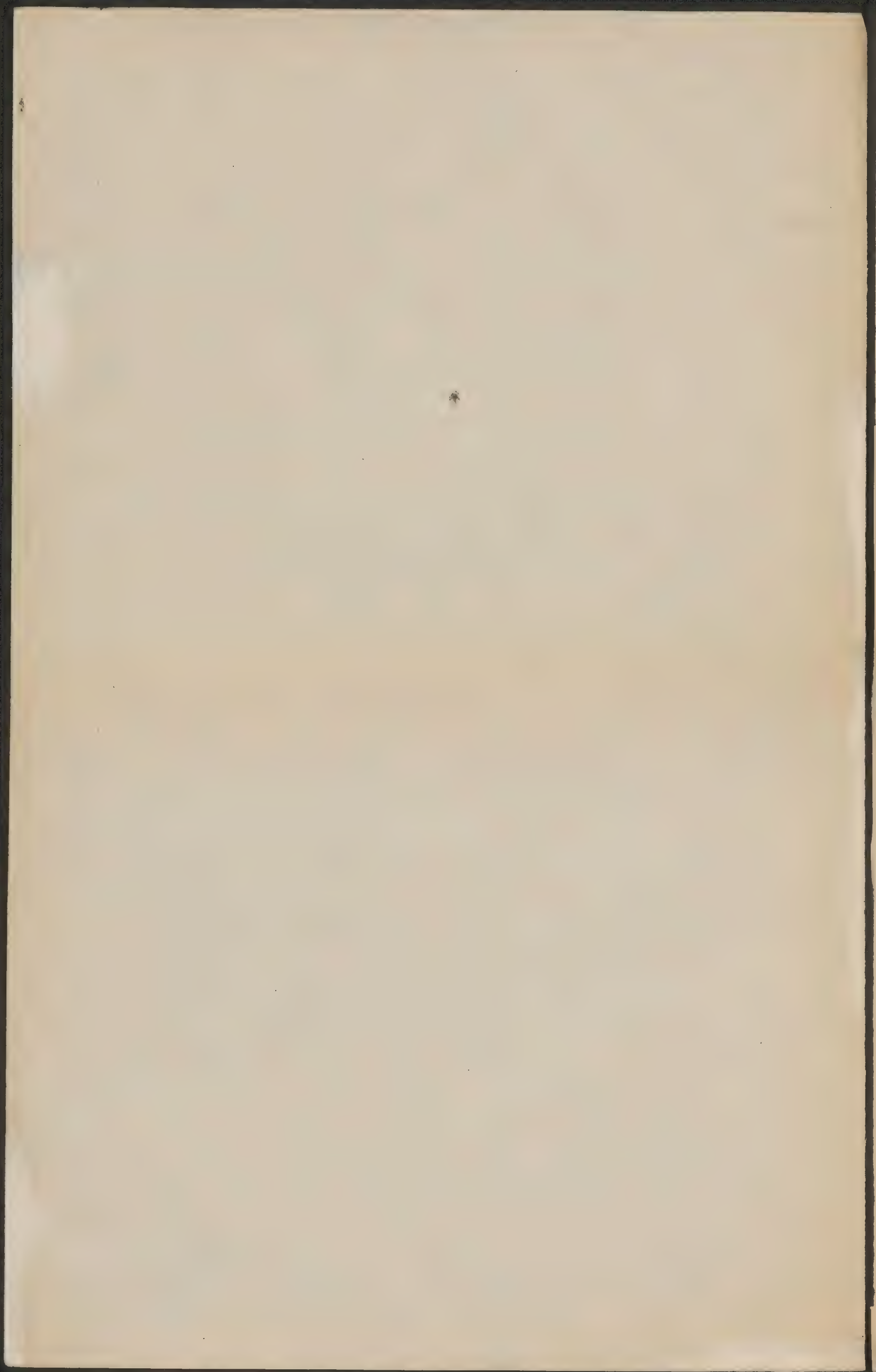
Von der Cochin'schen Regel und den vom Urheber desselben ~~als~~ <sup>als</sup> Stütze herangezogenen Spannungsreihen fester Dielektrika war schon im § 45 die Rede.

Herschel<sup>2)</sup> nimmt diese Regel als richtig an und bringt sie in Verbindung mit Beobachtungen von Severinowski, denen zufolge sich beim Contact chemisch gleichartige Körper der dichteren (somit grössere Dielektricitätskonstante haltende) positiv laden würde; die Spannungsreihe der <sup>fester</sup> Dielektrika würde übrigens nach Herschel's Ansicht mit der Reihe der Härtegrade

1) C. Christiansen, Overs. Vid. Selsk. Forh. 1909 p. 581; 1911 p. 238.

2) N. Herschel, Journ. rus. phys. Soc. 33, 1, 48, 77, 1901; 34, 1, 15, 25, 1902; 35, 478, 482, 575, 1903; 37, 29, 1905; 42, 367, 1910.





übereinstimmen. Er sucht diese Regeln auch durch eine auf die Elektronentheorie gestützte Erklärungsweise zu stützen, welche jedoch viel Hypothetisches enthält.

An Perrin's elektro-motrischen Untersuchungen erinnern die Resultate <sup>seiner</sup> Arbeit von Knoblauch,<sup>1)</sup> indem sie den grossen Einfluss saurer oder alkalischer Reaction der in Berührung kommenden <sup>(festen)</sup> Körper dargethan haben. Dieser Verfasser strich verschiedene Substanzen (75 Stoffe) in Pulverform auf feste Platten (Platin, Glas, Schwefel, Paraffin) und untersuchte die nach Abklopfen des Pulvers auf der Platte verbleibende Ladung. ~~Festkörper~~ Dementsprechend laden sich alkalisch reagierende Stoffe wie Glas mit Vorzeichen positiv, sauer reagierende Stoffe wie Schwefel negativ, neutrale Stoffe (Platin, Paraffin) werden positiv durch Contact mit organischen Säuren, negativ durch basische Farbstoffe, welche <sup>(festen)</sup> überhaupt hervorgerufen befeuchtet sind, negative Ladungen zu erzeugen.

Knoblauch erinnert behufs Erklärung dieser Erscheinungen an die von vielen Beobachtern nachgewiesene Existenz einer Wasserhaut auf der Oberfläche der festen Körper und versucht den Mechanismus der Elektrisierung auf die Verschiedenheiten der Diffusion der  $H^+$ ,  $OH^-$  und  $OH$  Ionen zurückzuführen, welche bei Berührung zweier Körper ~~in~~ (resp. ihrer Wasserhülle) ins Spiel tritt.

Dagegen beruft sich Frummlich<sup>2)</sup> auf die Analogie mit Adsorptionsvorgängen und mit Perrin's Resultaten. ~~Bei Perrin~~ Nach Perrin wird z.B. eine saure Lösung negativ werden gegenüber einer neutralen Wand; ebenso wird hier ein mit saurer Wasserhaut bedeckter Körper negativ gegen einen neutralen Körper; letzterer wird positiv durch Contact mit Säuren.

Interessante Parallelvergleiche mit Perrin's und Reddale's Versuchen über den Einfluss von Säure- oder Alkali-Lösungen auf die Größe der Doppelschicht-Potential geben auch Christensen's <sup>oben</sup> erwähnte Versuche über Elektrisierung von Isolatoren durch Berührung mit Flüssigkeiten. Dieselben zeigten, dass Paraffin, Wachs, Ceresin, Tech, Harz, Schellack, Spermacet, Kampfer nach Berührung mit reinem Wasser (ebenso auch mit Quecksilber) negative Ladung zeigen; ferner dass die Ladung bei Säurezusatz

<sup>1)</sup> O. Knoblauch, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 39, 225, 1902.

<sup>2)</sup> H. Frummlich, *Kapillarchemie* 1909 p. 264.





184

abnimmt, in ca. ~~10<sup>-5</sup>~~ 0.001 norm. Lösungen von HCl, HNO<sub>3</sub> ~~Abnimmt, für~~  
größen Konzentrationen positiv ~~ist, ~~Abnimmt, für~~~~ bei ca. 0.01 Normalität ein positives  
Maximum erreicht und dann bei noch stärkerer Konzentration wieder ~~abnimmt~~.  
Verschiedene Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH) erwiesen sich dabei fast  
gleichzeitig, wenn sie in Konzentrationen von gleicher Leitfähigkeit angewandt wurden.  
Salze verhielten sich ebenfalls die negative Ladung, aber viel schwächer als Säuren,  
Lösungen von Zucker oder Glycerin verhielten sich nur wenig verschieden von reinem  
Wasser. Daraus lassen sich nicht in anderer Weise untersuchen, da sie die Körper  
benutzen. Aus Allen scheint hervorzugehen, dass ~~die~~ <sup>(Wirkungen)</sup> der H Ionen  
~~handelt, welche sich hier~~ <sup>es sich um</sup> in fast identischer Weise auswirken wie ~~bei~~ <sup>in</sup> den elektrometrischen  
Erscheinungen.

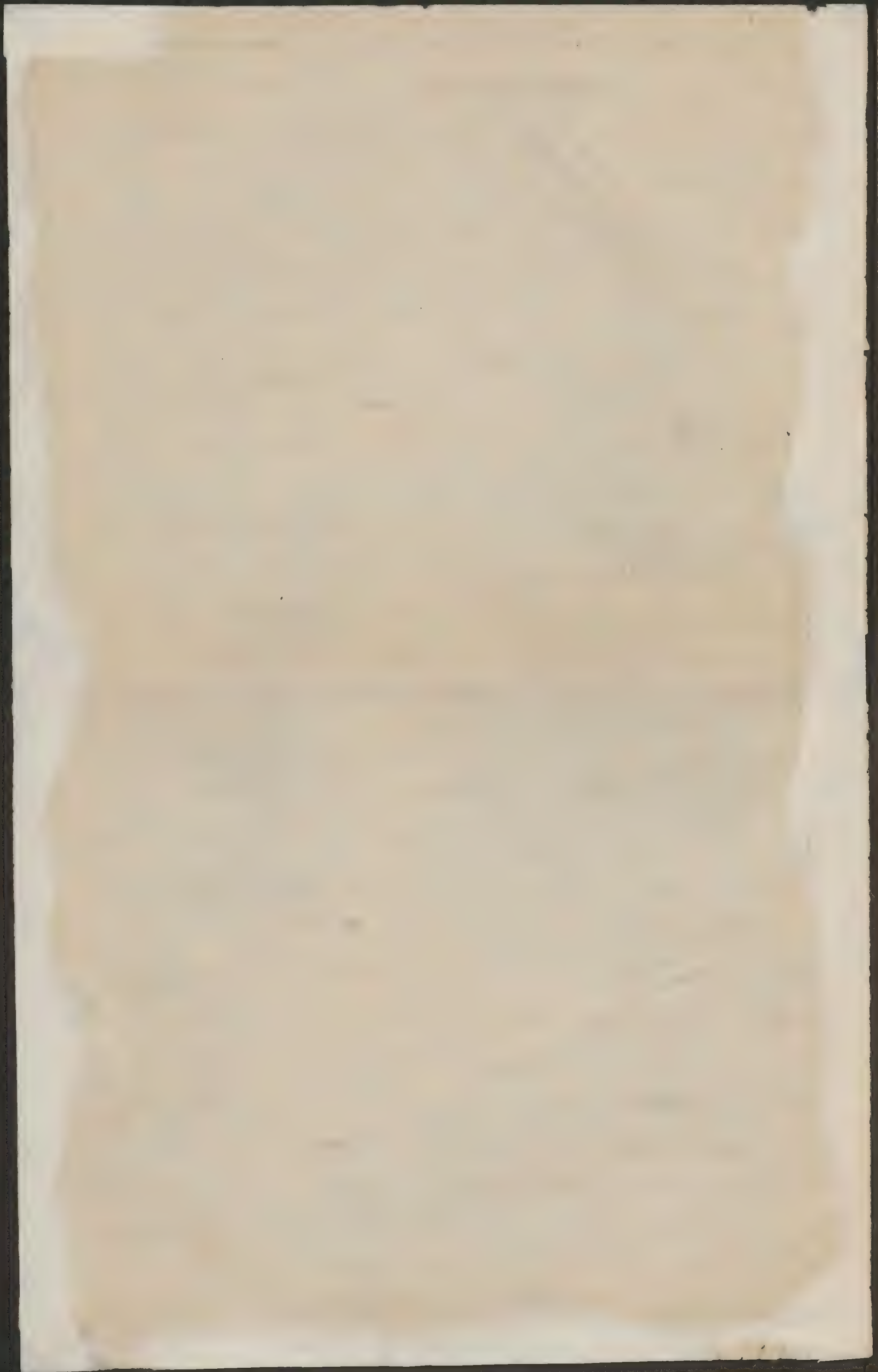
2)  
Christiansen führte auch eine Reihe von Versuchen aus, in welche Wasser (mit verschiedener  
Zusatz), durch einen Luftstrom zerstäubt, in ein Rohr aus Glas, Elfenbein, Platin  
gepumpt wurde; dabei wurde die Elektrizitätsentwicklung an der Innenfläche jenes  
Rohres, wo die Tröpfchen sich sammeln, gemessen und es stellten sich von den früheren  
Versuchen abweichende Resultate heraus. Doch ist es nicht leicht diese Versuche zu deuten,  
da hierin wohl nicht nur infolge des Zerplatzens der Tröpfchen, sondern der Doppelschicht  
Flüssigkeit-Wand auch die Doppelschicht Flüssigkeit-Luft eine Rolle spielt.  
Diese Versuche gehören somit überhaupt in das Kapitel der Kapillarelektrischen  
Erscheinungen und reihen sich hier unmittelbar den Versuchen über  
Wasserfallelektrizität u. dergl. an. Siehe das bezüglich: I Band III c.

Das gemeinsame Band aller dieser, ~~in der Erscheinung des Nachschlusses~~  
verschiedenartigen Erscheinungen [Elektrosmose, Contact- und Reibungselektrisierung,  
Kapillarelektrische Phänomene] ist jedenfalls das Entstehen der Doppelschichten an  
den Grenzflächen ~~zwischen~~ sich berührender Medien, sowie die Bedeutung der Adsorptions-  
vorgänge für ~~die Erscheinungen~~ dieselben. Unter ihnen allen ~~haben sich~~ <sup>zeichnen sich</sup> doch noch die  
elektrometrischen Erscheinungen ~~am wenigsten komplizierten~~ <sup>durch den</sup> am wenigsten komplizierten und am besten  
theoretisch zugänglichen Mechanismus aus, und es ist wohl von hier aus Aufklärung für  
die anderen Gebiete zu erhoffen. Wie aus unserer Übersicht hervorgeht, fehlt es aber noch sehr  
an systematischem genau definiertem ~~Verständnis~~ <sup>Verständnis</sup>.

1) In einigen Fällen wurde bei ca. 10<sup>-5</sup> Normalität ein negatives Maximum konstatiert.

2) C. Christiansen, Overs. dansk. Vid. Selsk. Forh. 1911 p. 209.

Schluss





[Nachträge bis Ende 1913]

§ 74 [Stock's Versuche über kataphoretische Ströme]

~~§ 74~~ ~~Früher veröffentlichte quantitative Messungen von J. Stock haben die~~

~~Interessantes~~ ~~quantitatives~~ Versuchsmaterial über kataphoretische Ströme (siehe § 22, 23) ist von J. Stock erbracht worden. Es wurde ~~das~~ Nitrobenzol mit feinem suspendierten Quarzpulver in eine 200 cm. lange Glasröhre eingefüllt, welche mit fünf in seitlichen Ansätzen angebrachten Elektroden versehen war. Die zwei äussersten derselben konnten behufs Messung der Leitfähigkeit mit einer Spannung von 120 Volt und einem Galvanometer verbunden werden, die übrigen dienten zur Messung der Potentialdifferenz (mittels Elektrometers) zwischen zwei um 110 cm., beziehungsweise 55 cm. entfernten Punkten der Röhre.

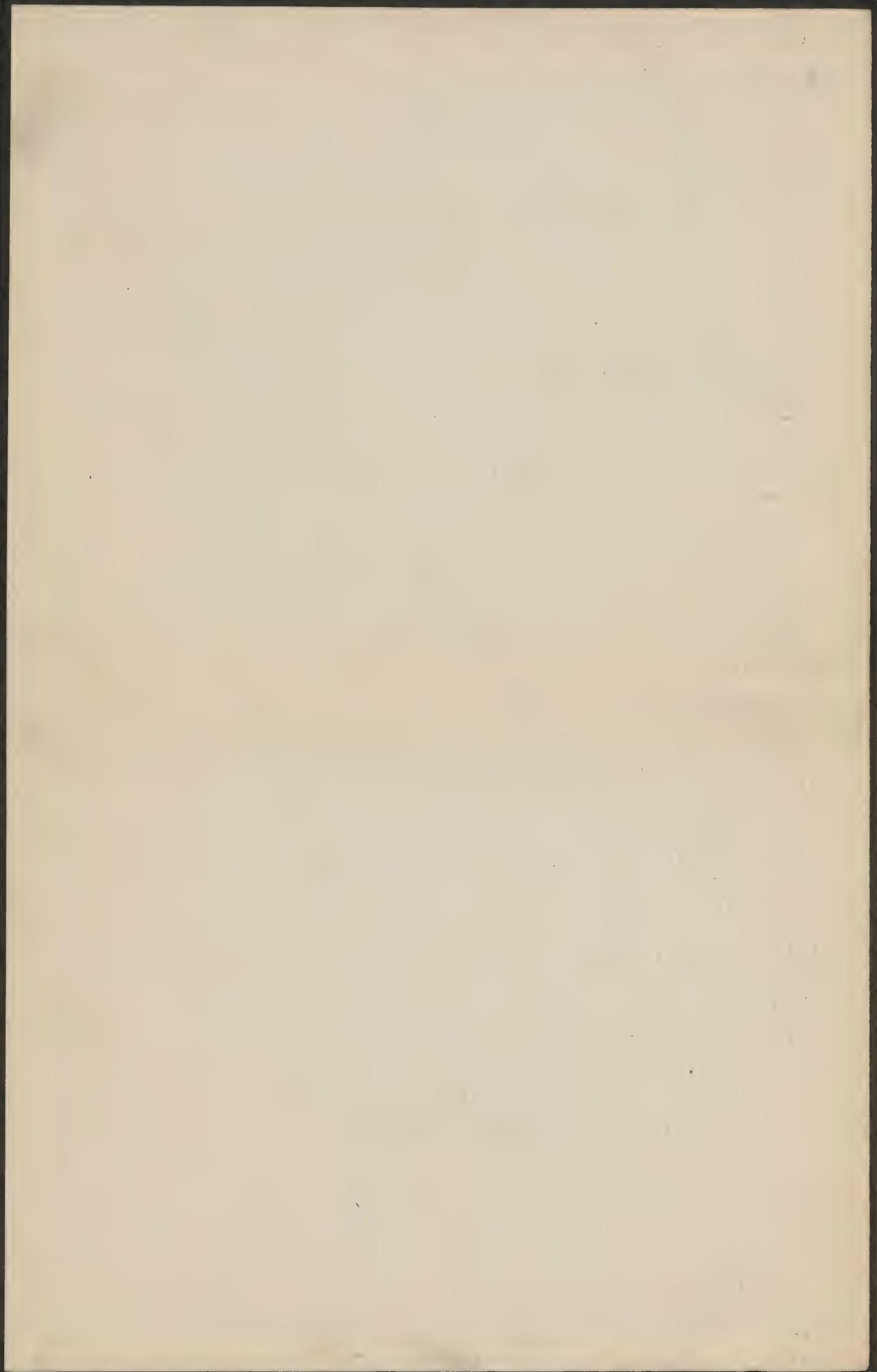
Die durch das <sup>langsame</sup> Niedersinken des Quarzpulvers bewirkte Potentialdifferenz  $E$  war bei Anwendung einer gleichförmigen Suspension proportional dem Abstand der Elektroden und ~~entsprechend~~ <sup>stimulante</sup> in Bezug auf die Abhängigkeit von der Menge des eingefüllten Pulvers und von der Leitfähigkeit der Suspension mit der vom Referenten aufgestellten Formel (36) überein, indem das Produkt aus Elektrometer- und Galvanometer-Ausschlag sehr nahe proportional der angewendeten Quarzpulvermenge ~~zunahm~~ zunahm.

Doch ~~war~~ <sup>wuchs</sup> die Potentialdifferenz  $E$  nur bei geringen Pulvermengen proportional mit denselben; bei wachsender Menge strebte sie einem Maximalwert von ca. 4 Volt zu, was sich aus der Abhängigkeit des mittleren Widerstandes der Suspension  $\sigma$  von der in ihr enthaltenen Quarzmenge erklärt, indem <sup>(6)</sup> mit Zunahme desselben infolge der in § 37 besprochenen Oberflächenleitung abnimmt.

Man kann somit auch umgekehrt aus der Abhängigkeit des  $E$  von der gemessenen Pulvermenge die Grösse des Potentialsprunges  $\varphi_i - \varphi_a$  und die Grösse der oberflächen - Leitfähigkeit, beziehungsweise die <sup>Dicke</sup> ~~Dicke~~ der elektrischen Doppelschicht ermitteln. Aus der von Stock ausgeführten Berechnung, deren Details hier zu weit

1) J. Stock, Krak. Anz. A 1913 p. 131.





für Nitrobenzol-Quarz

führen würden, resultieren (die Werte  $(\varphi_i - \varphi_a) = 0.053$  Volt und  $d = 4.5 \cdot 10^{-7}$  cm, welche letzterer zufälligerweise genau mit dem früher (§ 37) hierfür erhaltenen <sup>1)</sup> Werte übereinstimmt.

In einer weiteren Arbeit<sup>2)</sup> hat Stock diese Versuche auf andere Flüssigkeiten von ~~dem~~ großem spezifischem Widerstand  $\epsilon$ , nämlich Äther und Toluol, ausgedehnt. Für Äther ergibt sich ein Wert  $(\varphi_i - \varphi_a) = 0.0035$  Volt, dessen Kleinheit ~~und~~ im Verein mit dem geringen Werte ~~der~~ der Dielektrizitätskonstante  $K$  die Tatsache erklären dürfte, dass ~~die~~ Quincke und Terrin keine Elektrosmose (bei Anwendung von Äther) bemerkten.

Toluol, dessen Verhalten sonst etwas abweichend ist, wies die größten bisher beobachteten Potentialdifferenzen  $E$  (gegen ~~den~~ 80 Volt) auf. Das Zeichen derselben war dasselbe wie bei Wasser, Nitrobenzol und Äther.

<sup>1)</sup> welche demnächst in dem Krak. Anz. 1914 erscheinen wird.

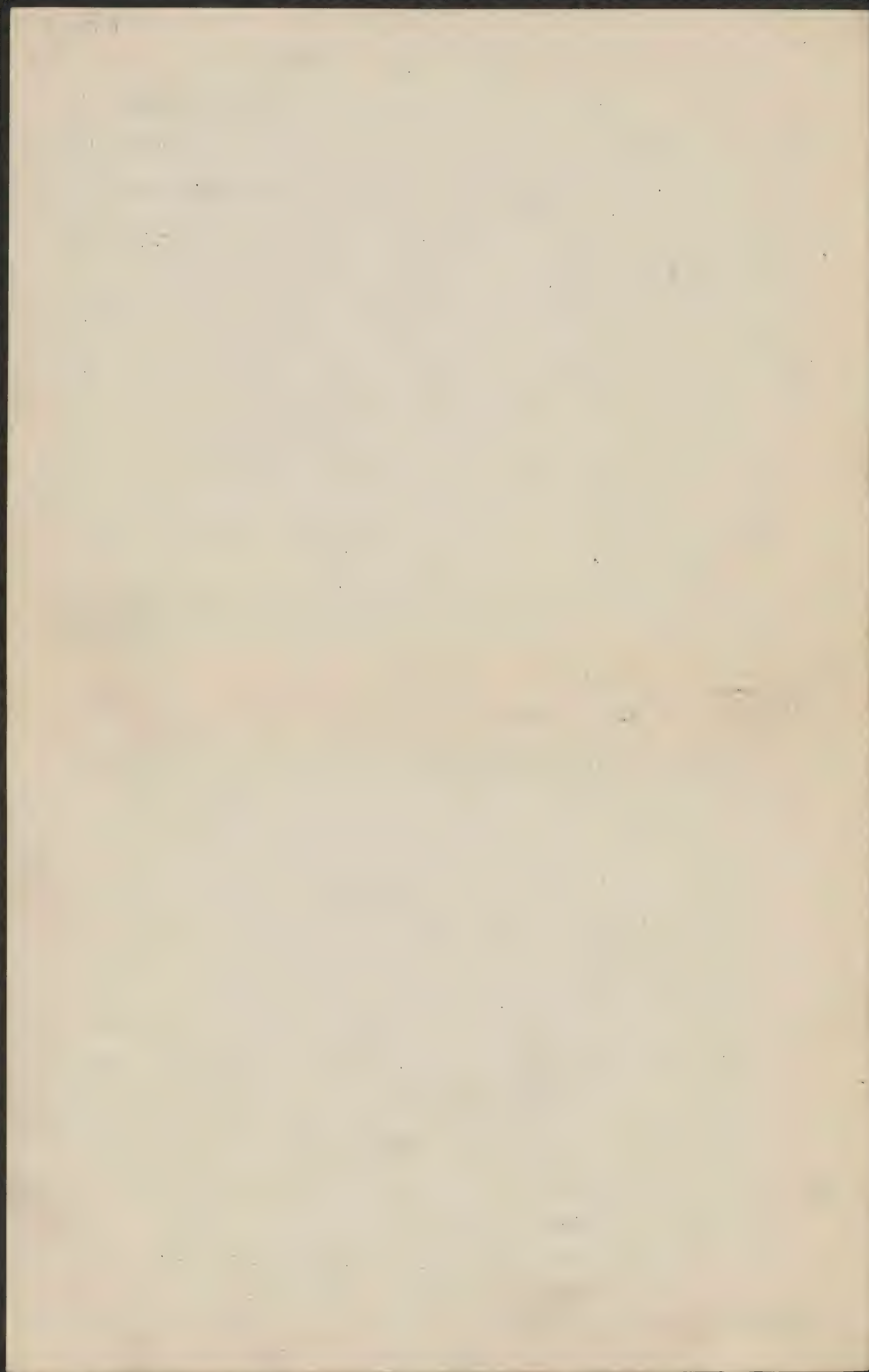
§ 75. [Riety's Versuche über Elektrolyte mittlerer Konzentration in Glas Kapillaren].

Die im Abschnitt I referierten Ergebnisse betreffen Abhängigkeit der Doppelschicht von der Natur und Konzentration des angewendeten Elektrolyten sind durch nachstehende Arbeiten in wesentlicher Weise ergänzt worden.

Riety<sup>2)</sup> hat seine Messungen über Strömungsströme (§ 53) auf noch größere Konzentrationen (bis 2 norm.) und auf eine Anzahl ~~verschiedener~~ <sup>Lösungen von</sup> Elektrolyte ausgedehnt. Aus denselben geht hervor, dass Glas gegenüber  $KCl$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $KOH$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  eine positive, mit Zunahme der Konzentration anfangs rasch abnehmende Potentialdifferenz  $(\varphi_i - \varphi_a)$  aufweist. Bei  $CuSO_4$  und  $ZnSO_4$  wurde ein deutliches Minimum für 0.02 norm., bzw. 0.2 norm. Konzentration beobachtet. In ~~verdünnten~~ <sup>verdünnten</sup> Lösungen von  $Cu(NO_3)_2$  treten positive, bei größerer Konzentration negative Werte auf und hier ist ein negatives Maximum vorhanden.

Verf. interpretiert seine Resultate größtenteils im Sinne qualitativer Bestätigung der Terrin'schen Regeln. Mit den von Heber entwickelten Formeln der osmotischen Theorie (§ ) stimmen sie ebenso wenig überein wie die Messungen von Cameron und Öttinger. Nebenbei <sup>wurde</sup> bemerkt (in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen), dass die Herstellung konstanter Werte von  $(\varphi_i - \varphi_a)$  ein mehr tätiges Durchströmen der angewendeten Lösung erfordert und dass wenn ~~die~~ der Durchtritt einer Luftblase durch die Capillare genügt, um eine lang andauernde

2) L. Riety, C.R. 154. 1215. 1411. 1912; Recherches sur la force électromotrice produite par l'écoulement, Thèse. Paris. Gauthier-Villars. 1913. Störung hervor zu rufen.





## § 76. [Elektrosmose von Elektrolyten durch organische Diaphragmen].

Auf Diaphragmen von Gelatine, Agar, Pergamentpapier und auf verschiedenen, in 0.001 bis 0.1 mol. Konzentration angewendeten Elektrolyten  $[HNO_3, HCl, NaOH, NaNO_3, Na_2SO_4, NaCl, AlCl_3, Al(NO_3)_3, Na_3PO_4, Cu(NO_3)_2]$  besetzt sich eine nach der elektrosmotischen Methode (analog Terrin § 49) ausgeführte Arbeit von J.O. Wakelin Darratt und A.B. Harris<sup>1)</sup>. In allen Fällen fanden sie eine positive Überführung, mit Ausnahme von Gelatine mit  $HNO_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ , welche zur Anode überströmten. Im Allgemeinen wuchs die Überführung mit der Konzentration, nur bei Agar ~~traten~~ traten Maxima für bestimmte Konzentrationen auf. Für kathodische Überführung sind zwei- und dreiwertige Anionen besonders wirksam, während zwei- und dreiwertige Kationen denselben entgegen wirken.

Letzteres Ergebnis stimmt auch mit einer ~~früheren~~ früheren, analogen, an Diaphragmen aus Textilstoffen (Wolle, Daunenwolle, Seide) ausgeführten Untersuchung von Larguier de Bancels<sup>2)</sup> überein.

## § 77. [Elektrosmose sehr verdünnter Elektrolyte].

§ 9. v. Elissasoff<sup>3)</sup> hat eine durch die Zemström'schen Versuche (§ 40) angeregte elektrosmotische Methode ~~zur Untersuchung verdünnter Elektrolyte in Anwendung gebracht~~ zur Untersuchung verdünnter Elektrolyte in Anwendung gebracht. Ein teilweise mit der Flüssigkeit gefülltes Stück Kapillarröhre (aus Glas oder Quarz) wurde der Länge nach in horizontaler Richtung zwischen zwei mit einer Influenzmaschine verbundenen Elektroden angebracht, und zwar so dass das gefüllte Ende der Anode gegenüberstand. Die Menge der Flüssigkeit, welche in bestimmter Zeit entlang der ~~benetzten~~ Röhrenwand zu dem anfangs leeren, der Kathode gegenüberliegenden Ende überströmte, wurde als Maass der Elektrosmose angesehen. Daraus schloss der Verfasser, auf Grund vergleichender Bestandtheile Messungen an ~~der~~ der Lösung und an reinem Wasser (Zellkonstante  $\kappa = 2 \cdot 10^6$ ), auf die relative Größe der ~~relativen~~ Potentialdifferenzen ( $\phi_i - \phi_a$ ). In zwei Beispielen <sup>folgenderweise sein</sup> ~~wobei~~ <sup>zwei Versuche</sup> ~~bedeutet~~ <sup>bedeutet</sup>  $c$  die Konzentration in  $10^6$  Molen und  $v$  die überföhrte Flüssigkeitsmenge (in mm):

NaCl Lösung in ~~der~~ Glaskapillare:

c:	0	75	225	680	136	225	2240	4500	9000
v:	50	51	43	37	31	26	8	5	2

<sup>1)</sup> J.O. Wakelin Darratt und A.B. Harris, Zeitschr. f. Elektrochem., 18, 221. 1912.

<sup>2)</sup> Larguier de Bancels, C. R. 149. 316. 1909.

<sup>3)</sup> § 9. v. Elissasoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 79. 385. 1912





$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  - Lösung in ~~der~~ Quarzkapillare:

c:	0	0.36	1.0	1.9	3.8
v:	50	27	2	0	-12

Ganz erstaunlich ist die ~~Wirkung~~ Wirkung minderer Konzentrationen im letzteren Falle; es genügt, gemäß den obigen Zahlen, ein Zusatz von 0.2 mg. ~~des~~ (Kristallwasserhaltigen) Salzes pro Liter Wasser, um die Elektrosmose auf die Hälfte herabzusetzen, und bei ~~der~~ zehnmal grösser ~~ersten angegebenen~~ Konzentration tritt <sup>sofort</sup> negative Überführung (gegen die Anode zu) ein.

Zu präzisen Messungen <sup>1)</sup> eignet sich eine solche Methode nicht, aber angesichts so kolossaler Unterschiede im Verhalten verschiedener Elektrolyte, wie ~~die~~ <sup>sie</sup> jene zwei Beispiele zeigen, ist die Ableitung qualitativer Schlüsse aus jenen Messungen wohl berechtigt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende:

Alle <sup>untersuchten</sup> Elektrolyt zusetzen mit Ausnahme der Alkalien, verminderten die kathodische Überführung bei Glas und Quarz; Alkalien erhöhten sie bei Quarz, vielleicht auch, in schwacher Konzentration, bei Glas. Kationen übertreffen an Einfluss die Anionen. Die Wirkung der Kationen der Leichtmetalle wächst mit der Wertigkeit derselben. Abnormal starke Wirkung wird von  $\text{H}^+$ -Ionen, besonders aber von Kationen der Schwermetalle sowie organischer ~~Salzen~~ Basen (Farbstoffe) ausgeübt. Salze mit Leichtmetall-Kationen und organischem Anion sind wirksamer als mit anorganischem Anion. Allgemein gehen die Wirksamkeit der Ionen zusetzen ganz parallel mit der <sup>(anderweitig bekannten)</sup> Koagulationsfähigkeit derselben.

Was die <sup>theoretische</sup> Interpretation dieser Resultate anbelangt, so bemerken H. Frummler <sup>im zweiten Teil der Arbeit</sup> und G. v. Eliašoff, dass weder Terrin's Theorie zu halten ist, welche Alles auf die Ungleichheit der  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen zurückführt, noch Haber's osmotische Theorie, noch Frummler's Adsorptionstheorie, <sup>(in ihrer ursprünglichen Gestalt)</sup> Wäre ~~da~~ die von letzterem gegebene Erklärung des Doppelschichtpotentials durch verschiedene Adsorption der Ionen (§ 70) richtig, so müssten die stark adsorbierbaren Anionen organischer Säuren eine negative Aufladung der Wand begünstigen (wie die Alkalien), was sich nicht bestätigt.

Die Verfasser schliessen, dass die elektrischen Eigenschaften der Wand eine eigene, von der Art des Materials abhängende Ursache haben, und dass die Adsorption nur mittelbar, durch Änderung der Konzentration des (ganzen) Salzes an der Wand, ins Spiel tritt.

<sup>angenommen</sup>  
1) Die vom Verf. ~~abgeleitete~~ empirische Gleichung  $\Delta v = k \log c + \gamma$  kann wohl nicht allgemein richtig sein, da sie für  $c = 0$  den Wert  $\Delta v = -\infty$  ergeben würde.





1  
Abschliessend können wir wohl sagen, dass die Helmholtz'sche Theorie der elektromotischen Erscheinungen in formaler Hinsicht den bisher bekannten Tatsachen gerecht wird.

Was aber die physiko-chemische Seite derselben anbetrifft, sind wir heute zwar zur Kenntniss verschiedener empirischer Gesetzmässigkeiten gelangt, insbesondere in Bezug auf den Einfluss von Elektrolyt zusetzen, sind aber von einem wahren Verständnis derselben noch weit entfernt.

---











